Der Einfluß der alpinen Metamorphose auf ultramafische Gesteinskomplexe aus den Zentralalpen und dem Tauernfenster

– Eine isotopengeochemische Studie –

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Geowissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

vorgelegt von
Ursula Berg
aus Essen

1984

84 311

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547616_0043

REFO-DRUCK HANS VOGLER TÜBINGEN

Der Einfluß der alpinen Metamorphose auf ultramafische Gesteinskomplexe aus den Zentralalpen und dem Tauernfenster

– Eine isotopengeochemische Studie –

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Geowissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

vorgelegt von
Ursula Berg
aus Essen

1984

Tag der mündlichen Prüfung:	11. Juli 1984
Dekan:	Professor Dr. G. Kohlhepp
1. Berichterstatter:	Professor Dr. H. Friedrichsen
2. Berichterstatter:	Professor Dr. P. Metz

Inhalt

		S.
1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Allgemeine Grundlagen	5
2.1.	Geologie	5
2.1.1.	Vorkommen von ultramafischen Gesteinen in den Zentralalpen	5
2.1.1.1.	Totalp bei Davos	6
2.1.1.2.	Profil Oberhalbstein - Oberengadin	9
2.1.1.3.	Der Ultramafititkomplex der Val Malenco	12
2.1.1.4.	Geißpfad	16
2.1.1.5.	Der Komplex von Chiavenna	17
2.1.1.6.	Die Peridotite der Alpe Arami	19
2.1.2.	Ultramafische Gesteine im Tauernfenster	21
2.1.2.1.	Die Gesteine der Unteren Schieferhülle	21
2.1.2.2.	Die Gesteine der Oberen Schieferhülle	22
2.1.2.3.	Die Probe aus dem Ahrntal	24
2.1.2.4.	Das Vorkommen vom Reckner	24
2.1.3.	Das Alter der alpinen Metamorphose	24
2.2.	Petrologie	25
2.2.1.	Nomenklatur	25
2.2.2.	Die Metamorphose der ultramafischen Gesteine	26
2.2.2.1.	System $MgO - SiO_2 - H_2O$	27
2.2.2.2.	System $CaO - MgO - SiO_2 - H_2O$	29
2.2.2.3.	System $MgO - SiO_2 - H_2O - CO_2$	30
2.2.2.4.	System $CaO - MgO - SiO_2 - H_2O - CO_2$	31
2.2.2.5.	System $MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$	32
2.3.	Grundlagen der Isotopengeochemie	32
2.3.1.	Möglichkeiten der Isotopengeochemie	32
2.3.2.	Grundbegriffe der Isotopengeochemie	33
2.3.3.	Isotopengeothermometrie	34
2.3.4.	Verwendete Isotopenfraktionierungsfaktoren	36
2.3.5.	Die D/H-Fraktionierungskurven für das System Serpentin-Wasser	39
2.4.	Bisherige Isotopenuntersuchungen an Gesteinen der Alpen	40

		S.
2.5.	Bisherige Isotopenuntersuchungen an Ultramafititen und Serpentiniten	41
2.5.1.	Primäre Ultramafitite	41
2.5.2.	Serpentinite in Bereichen niedriggradiger Metamorphose	42
2.5.3.	Ultramafische Serpentinite	43
2.5.4.	Karbonatfraktionen von Ophikarbonaten	44
3.	Experimentelle Methoden	45
3.1.	Kartengrundlagen	45
3.2.	Probennahme	45
3.3.	Petrographische Untersuchungen	45
3.4.	Aufbereitungsmethoden	46
3.5.	Röntgenverfahren	47
3.6.	Bestimmung der Serpentinmodifikationen	47
3.7.	Isotopenanalysen	49
3.7.1.	Sauerstoff	49
3.7.2.	Wasserstoff	50
3.7.3.	Messungen im Massenspektrometer	51
3.7.4.	Standards	51
3.8.	Bestimmung der Verunreinigungen in den Magnetitpräparaten	52
3.9.	Mikrosondenanalysen	55
4.	Ergebnisse und Diskussion	56
4.1.	Die Isotopenwerte der verschiedenen Vorkommen	57
4.1.1.	Die Isotopendaten der Proben aus den Zentralalpen	57
4.1.1.1.1.	Die $\delta^{18}O$-Werte der Serpentinite von der Totalp	57
4.1.1.1.2.	Die δD-Werte der Serpentinite von der Totalp	58
4.1.1.2.1.	Die $\delta^{18}O$-Werte im Profil Oberhalbstein - Oberengadin	59
4.1.1.2.2.	Die δD-Werte im Profil Oberhalbstein - Oberengadin	61
4.1.1.3.1.	Die $\delta^{18}O$-Werte im Malenco-Komplex	61

		S.
4.1.1.3.2.	Die δD-Werte der Antigorite im Malenco-Komplex	64
4.1.1.4.	Die Isotopenwerte im Komplex von Chiavenna	64
4.1.1.5.	Die $\delta^{18}O$- und δD-Werte der Probe vom Geißpfad	66
4.1.1.6.	Die $\delta^{18}O$-Werte der Alpe Arami	67
4.1.2.	Die Isotopendaten der Serpentinite des Tauernfensters	69
4.1.2.1.	Die $\delta^{18}O$-Werte der mesozoischen Gesteine	69
4.1.2.1.1.	Die Ophicalcite des Reckners	69
4.1.2.1.2.	Die Probe aus der Matreier Schuppenzone	72
4.1.2.1.3.	Die Proben aus der Eklogitzone des Tauernfensters	72
4.1.2.1.4.	Die Gesteine der Talklagerstätte Wieden	74
4.1.2.1.5.	Die Proben aus dem Pfunderertal	74
4.1.2.2.	Die $\delta^{18}O$-Werte der Proben aus dem Altkristallin	75
4.1.2.3.	Die δD-Werte der Serpentinite im Tauernfenster	78
4.2.	Die Isotopenwerte der einzelnen Minerale	79
4.2.1.	Die $\delta^{18}O$-Werte von Olivin	79
4.2.2.	Chemische Analysen und $\delta^{18}O$-Werte von Klinopyroxen	80
4.2.3.	Die $\delta^{18}O$-Werte von Orthopyroxen	85
4.2.4.	Die $\delta^{18}O$- und δD-Werte von Amphibol	86
4.2.5.	Die $\delta^{18}O$-Werte von Titanklinohumit	87
4.2.6.	Die $\delta^{18}O$- und δD-Werte von Talk	87
4.2.7.	Die $\delta^{18}O$ und $\delta^{13}C$-Werte von Karbonaten	89
4.2.8.	Die $\delta^{18}O$- und δD-Werte von Chlorit	91
4.2.9.1.	Die $\delta^{18}O$-Werte der Serpentinminerale	93
4.2.9.2.	Die δD-Werte der Serpentinminerale	100
4.2.10.	Die $\delta^{18}O$-Werte von Magnetit	116
4.3.	Die Isotopenfraktionierungen zwischen den Mineralen	119
4.3.1.	Kriterien für die Ermittlung von Isotopengleichgewichten	119

S.

4.3.2. Die O-Isotopenfraktionierungen zwischen Serpentin und Magnetit 120
4.3.3. Unterschiede in den Isotopenzusammensetzungen von Kluftfüllungen und Grundmasseserpentinen 123
4.3.4. Die O-Isotopenfraktionierungen zwischen Serpentin und Chlorit 126
4.3.5. Die O-Isotopenfraktionierungen zwischen Serpentin und Calcit 127
4.3.6. Die O-Isotopenfraktionierungen zwischen Serpentin und Titanklinohumit 128
4.3.7. Die O-Isotopenfraktionierung zwischen Amphibol und Magnetit 130
4.3.8. Die O-Isotopenfraktionierungen zwischen Olivin und Pyroxen 130
4.3.9. Die O-Isotopenfraktionierungen zwischen Klinopyroxen und Orthopyroxen 131
4.4. Diskussion 132
4.4.1. Isotopenzusammensetzungen der Wässer, die an der Bildung der Serpentinite beteiligt gewesen sein können 132
4.4.2. Die Serpentinisierung der alpinen Ultramafitite 135
4.4.3. Vergleich mit Serpentinen aus der Literatur 138
4.4.4. Rezente Serpentinisierung von Ultramafititen 140
4.4.5. Die Einstellung der Isotopenverhältnisse während der Metamorphose 142
4.4.6. Die fluide Phase in der Kontaktaureole der Bergeller Intrusion 144
5. Zusammenfassung 146
6. Literaturverzeichnis 148
7. Anhang 163
Danksagung
Lebenslauf

Verzeichnis der Abbildungen S.

1. Übersichtskarte der Zentralalpen mit den untersuchten Vorkommen 4
2. Übersichtskarte des westlichen Tauernfensters mit den untersuchten Proben 6
3. Probenfundpunkte auf der Totalp 8
4. Probenfundpunkte im Profil Oberhalbstein - Oberengadin 10
5. Probenfundpunkte im Westteil des Malenco-Komplexes 14
6. Probenfundpunkte im Komplex von Chiavenna 18
7. Systematik der Ultramafitite im Dreieck Olivin - Orthopyroxen - Klinopyroxen (aus: ROST, 1971) 26
8. Verschiedene Magnetit-H_2O-Kurven und die Serpentin-H_2O-Kurve von WENNER & TAYLOR für die Sauerstoffisotope 38
9. D/H-Verteilungen im System Serpentin-Wasser (aus: SAKAI & TSUTSUMI, 1978) 39
10. Klinopyroxenanalysen im System Enstatit - Ferrosilit - Wollastonit 81
11. $\delta^{18}O_{Serpentin}$ und $\delta^{18}O_{H_2O}$ der Serpentine der Zentralalpen 94
12. $\delta^{18}O_{Serpentin}$ und $\delta^{18}O_{H_2O}$ der Serpentine aus dem Tauernfenster 95
13. Verteilung der δD-Werte in den Serpentinmineralen 100
14. δD-Werte der Serpentine der Gruppe 1 in Abhängigkeit von der Isotopentemperatur 101
15. δD-Werte der Serpentine der zweiten Gruppe in Abhängigkeit von der topographischen Höhenlage 106
16. δD-Werte der Serpentine der zweiten Gruppe in Abhängigkeit von der Isotopentemperatur 108
17. $\delta^{18}O$-Werte der Serpentine der zweiten Gruppe in Abhängigkeit von der topographischen Höhenlage 108
18. δD-Werte der Serpentine der dritten Gruppe in Abhängigkeit von der Isotopentemperatur 110

19. δD-Werte der Serpentine in Abhängigkeit von den Eisengehalten 113
20. O-Isotopenfraktionierungen zwischen Serpentin und Magnetit 121

Tabellen

		S.
1.	Fraktionierungsfaktoren	37
2.	Chemische Analysen von Klinopyroxenen	83
3.	$\delta^{18}O$-Werte der Serpentine und der mit ihnen koexistierenden Wässer	96
4.	δD-Werte der Serpentine und der mit ihnen koexistierenden Wässer	102
5.	Höhenlage der Serpentine der 2. Gruppe und ihre δD-Werte	106
6.	Chemische Analysen von Serpentinen	114
7.	X_{Fe} und δD-Werte von Serpentinen	116
8.	Isotopenwerte der Grundmasse- und Kluftserpentine	124
9.	Isotopenfraktionierungen zwischen Serpentin und Calcit	127
10.	Herkunft der Proben	163
11.	Probenbeschreibungen	167
12.	Isotopenwerte der Proben	174

1. Einleitung und Problemstellung

Aus der Verteilung der stabilen Isotope von Sauerstoff und Wasserstoff kann man auf die Bildungsbedingungen von Mineralen und Gesteinen schließen. Zum einen erhält man Hinweise auf die Isotopenzusammensetzungen der fluiden Phasen, die an den Reaktionen mit den Gesteinen teilnahmen, zum anderen lassen die Fraktionierungen zwischen Mineralen Aussagen über Isotopengleichgewichte und Bildungstemperaturen zu (s. 2.4.1. und 2.4.3.).

Bisher wurden Isotopenuntersuchungen bereits an chemisch und mineralogisch anders zusammengesetzten Gesteinen der Alpen, jedoch noch nicht an Ultramafititen durchgeführt.

Die Ultramafitite der Alpen kommen meist in mesozoischen Ophiolithkomplexen vor. Ophiolithe sind Vergesellschaftungen von basischen Vulkaniten und Tiefengesteinen mit Ultramafititen.

Die Ultramafitite bilden in den Ophiolithkomplexen meist linsenförmige Körper verschiedenster Größe. In den Zentralalpen werden die Komplexe von Norden nach Süden, d. h. mit zunehmender Annäherung an die inneren Partien der ehemaligen alpinen Geosynklinale, größer.

Das Alter der Ophiolithe ist meist mesozoisch (Jura bis Unterkreide). Im prämesozoischen Kristallin des Penninikums gibt es jedoch auch Ultramafitite, die älter sind und mindestens schon von der variszischen Metamorphose betroffen waren. In einigen Fällen (z. B. bei den Granatperidotiten der Alpe Arami) ist die Alterseinstufung noch umstritten.

Seit DE ROEVER (1957) nimmt man an, daß es sich bei den alpinen Peridotiten um tektonisch in ihre heutige Umgebung transportierte Mantelpartien handelt. Für die Platznahme im festen Zustand sprechen strukturelle Kriterien und das Fehlen einer kontaktmetamorphen Beeinflussung des Nebengesteins.

In der Literatur (z. B. MUEHLENBACHS & CLAYTON, 1972, 1976; SPOONER & FYFE, 1973; WENNER & TAYLOR, 1973; SPOONER et al., 1974; FRIEDRICHSEN & HOERNES, 1978; SHEPPARD, 1980; GREGORY & TAYLOR, 1981; COCKER et al., 1982) wurden Konvektionssysteme

in der Nähe ozeanischer Rücken beschrieben, bei denen Meerwasser in die ozeanische Kruste eindringt, dort aufgeheizt wird und mit den Gesteinen reagiert. Durch diese "ozeanische Metamorphose" können die ursprünglichen Isotopenverhältnisse von Gabbros und Basalten, eventuell auch die ultramafischer Gesteine, bereits verändert werden. Je nach Temperatur und Wassermenge im Gestein kommt es dabei zu einer An- oder Abreicherung der Gesteine an ^{18}O gegenüber ihrer Ausgangszusammensetzung (s. 4.4.1.). Mit zunehmender Entfernung von den ozeanischen Rücken nimmt die Intensität der ozeanischen Metamorphose ab.

Man kann daher nicht davon ausgehen, daß die Ultramafitite zu Beginn der alpinen Metamorphose die Isotopenwerte unveränderter Mantelperidotite (s. 2.5.1.) hatten.

Später wurden die Ultramafitite in unterschiedlichem Grade von der alpinen Metamorphose betroffen. Da ihre Platznahme schon vor der Regionalmetamorphose erfolgt war, wurden sie in gleichem Maße wie ihre Nachbargesteine überprägt. Dadurch konnte es zu einer erneuten Einstellung von Isotopengleichgewichten kommen.

Der Einfluß der alpinen Metamorphose auf die Ultramafitite sollte in der vorliegenden Arbeit mit den Mitteln der Geochemie der stabilen Isotope studiert und die Ergebnisse mit denen petrologischer Untersuchungen in Verbindung gebracht werden. Die Ultramafitite der Alpen sind aus verschiedenen Gründen für Untersuchungen mit den Methoden der Isotopengeochemie geeignet:

1. Bei der Beschreibung der geologischen und petrologischen Gegebenheiten wird gezeigt, daß die Metamorphose der Ultramafitite der Alpen petrologisch bereits gut untersucht ist. Man findet im Bereich der Zentralalpen und des Tauernfensters alle Metamorphosegrade von schwach metamorphen Serpentiniten bis zu Hochtemperaturparagenesen, die bei ca. 700 ^{o} C gebildet wurden (s. 2.1.1. und 2.1.2.). Man kann regional- und kontaktmetamorphe Abfolgen studieren.

2. Die Ultramafitite haben relativ einfache chemische Systeme und enthalten daher meist nur wenige Mineralphasen mit Elementverteilungen, die durch die p-T-Bedingungen bestimmt werden (s. 2.2.).
3. Die Isotopenzusammensetzungen der Mantelgesteine sind bekannt (s. 2.6.1.).
4. Isotopenuntersuchungen an serpentinisierten Ultramafititen verschiedener geologischer Einheiten (z. B. aus ozeanischer Kruste, stratiformen, zonierten oder alpinotypen Ultramafititkomplexen) wurden bereits von WENNER & TAYLOR (1971, 1973, 1974) durchgeführt. Von ihnen wurden schon eine Reihe von Vorstellungen von den bei der Serpentinisierung herrschenden Temperaturen anhand des von ihnen aufgestellten Geothermometers und von den Isotopenzusammensetzungen der an den Reaktionen beteiligten Wässer entwickelt.

Im Gegensatz zu den Arbeiten von WENNER & TAYLOR, in denen fast nur die Isotopenverhältnisse von Serpentin und Magnetit untersucht wurden, sollte in dieser Arbeit versucht werden, auch die Verteilungen in den anderen in den Ultramafititen vorkommenden Mienralen zu messen, die sich bei der Metamorphose bildeten. Von besonderem Interèsse hierbei waren die folgenden Gesichtspunkte:

1. Wie weit ging die Einstellung der Isotopengleichgewichte?
2. Bei welchen Temperaturen stellten sich die Isotopenfraktionierungen ein, und stimmen diese Temperaturen mit denen überein, die während der alpinen Metamorphose in den jeweiligen Gebieten erreicht wurden?
3. Wie waren die Isotopenzusammensetzungen der an den Reaktionen beteiligten fluiden Phasen?
4. Welche Bedeutung haben Isotopenaustauschprozesse, die sich nach der alpinen Metamorphose abgespielt haben?

In Kapitel 2 werden die geologischen, petrologischen und isotopengeochemischen Grundlagen vorgestellt, auf denen diese Arbeit beruht.
Die experimentellen Methoden werden in Kapitel 3 beschrieben.
Die Ergebnisse der Untersuchungen werden in Kapitel 4 wiedergegeben und diskutiert.

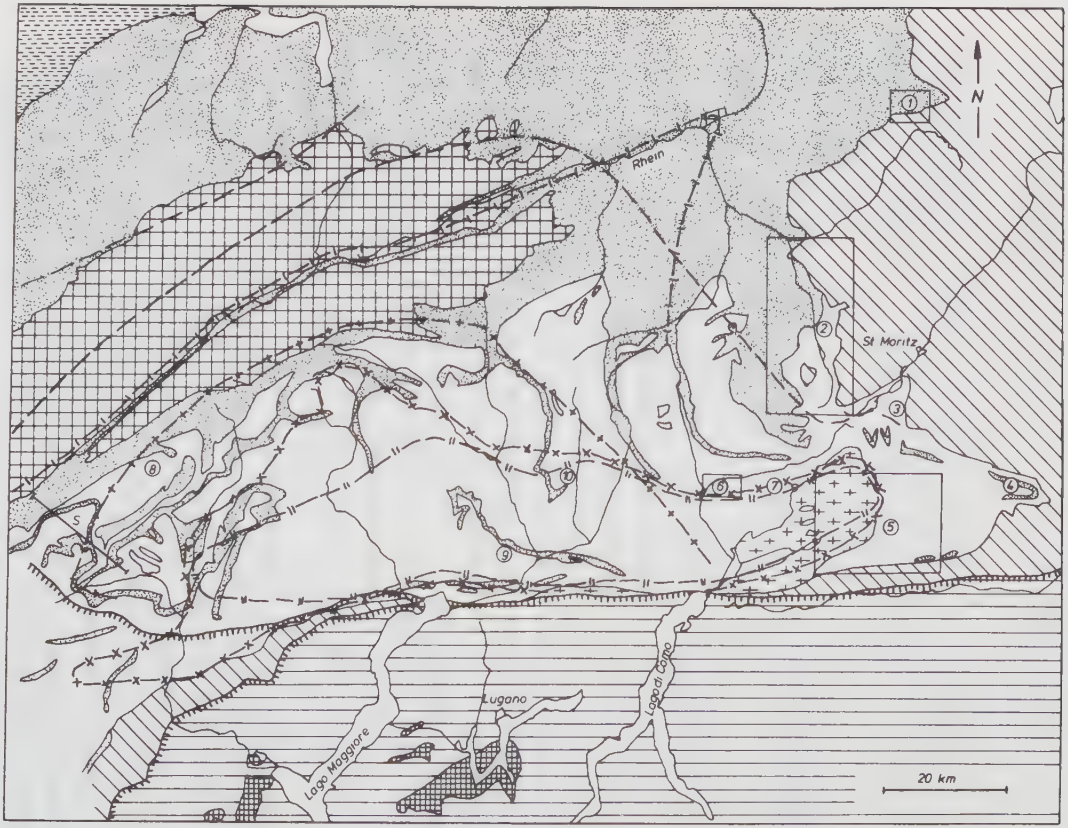
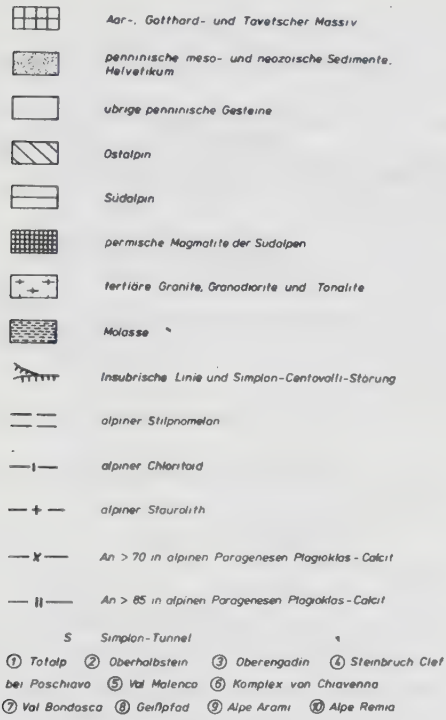


Abb. 1: Übersichtskarte der Zentralalpen mit den untersuchten Vorkommen

Legende zur Übersichtskarte der Zentralalpen
(JÄGER et al., 1967, im Norden erweitert nach TRÜMPY, 1980)



2. Allgemeine Grundlagen

2.1. Geologie

Eine Übersicht über die untersuchten Gebiete geben die Karten der Zentralalpen und des Tauernfensters (Abb. 1 und 2).

2.1.1. Vorkommen von ultramafischen Gesteinen in den Zentralalpen

Die Beschreibungen der einzelnen Gebiete, von denen Proben genommen wurden, wurden möglichst nach aufsteigendem Metamorphosegrad geordnet. Dies war allerdings nicht streng durchführbar, da man oft verschiedene Metamorphosegrade in einem Gebiet vorfindet.

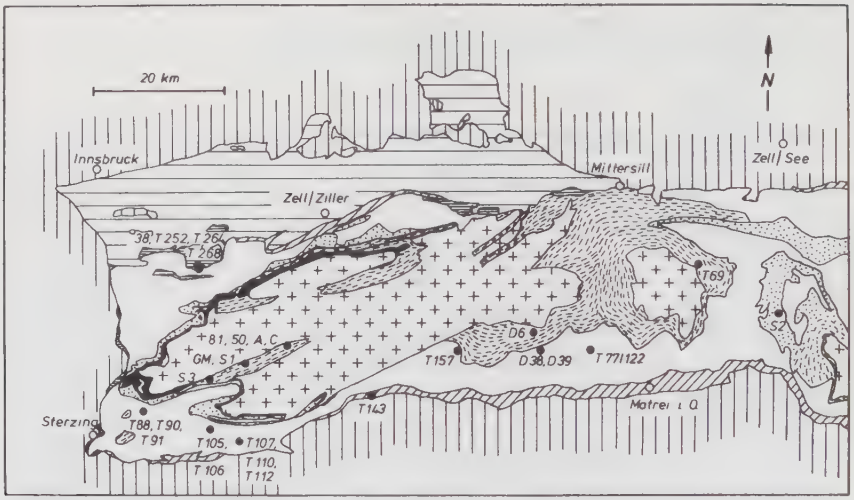
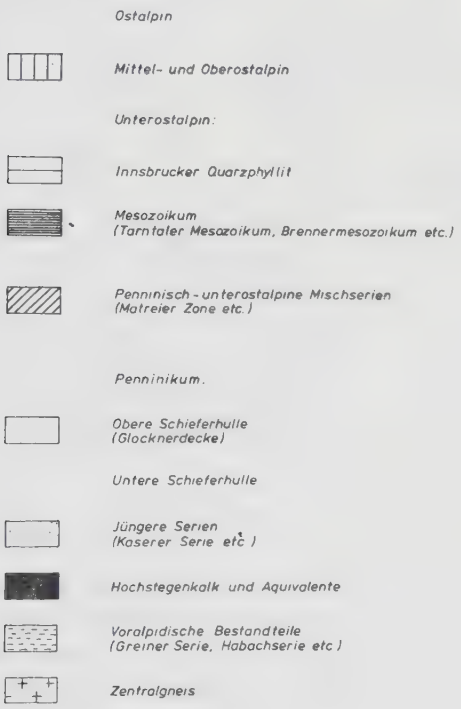


Abb. 2: Übersichtskarte des westlichen Tauernfensters mit den untersuchten Proben

2.1.1.1. Totalp bei Davos

Die Gesteine der Totalp wurden eingehend von PETERS (1963) untersucht. In seiner Arbeit wird ältere Literatur aufgeführt, denn die Geologie dieses Gebietes interessierte die Forscher seit Beginn des vergangenen Jahrhunderts.
Der Totalp-Komplex zählt zur Aroser Schuppenzone, einer tektonisch besonders komplizierten (z. T. chaotisch verschuppten) Serie von ophiolithischen Gesteinen und mesozoischen Sedimenten, die eine Zwischenstellung zwischen Penninikum und Ostalpin einnimmt und daher von verschiedenen Autoren der einen oder anderen Einheit zugerechnet wird. Die ophiolithischen Anteile der Aroser Schuppenzone sind charakteristisch für das Penninikum, es treten aber auch typisch ostalpine Gesteine auf (GWINNER, 1971). GWINNER stellt die Schuppenzone in die gleiche tektonische Position wie die eindeutig penninische Platta-Decke.
PETERS (1963) ordnet die Aroser Schuppenzone dem Ostalpin zu, während sie von TRÜMPY (1960, 1980 A) und TRÜMPY et al. (1969) zum Penninikum gerechnet wird.

Legende zur geologischen Karte des westlichen Tauernfensters und seines Rahmens (vereinfacht nach OBERHAUSER, 1980)



Bei den Ultramafititen handelt es sich nach PETERS (1963) um Peridotite und Pyroxenite in verschiedenen Stadien der Serpentinisierung, Serpentinite und Ophicalcite. Den größten Teil nehmen Augit-Serpentinite ein. Die Serpentinminerale sind immer Lizardit und Chrysotil.

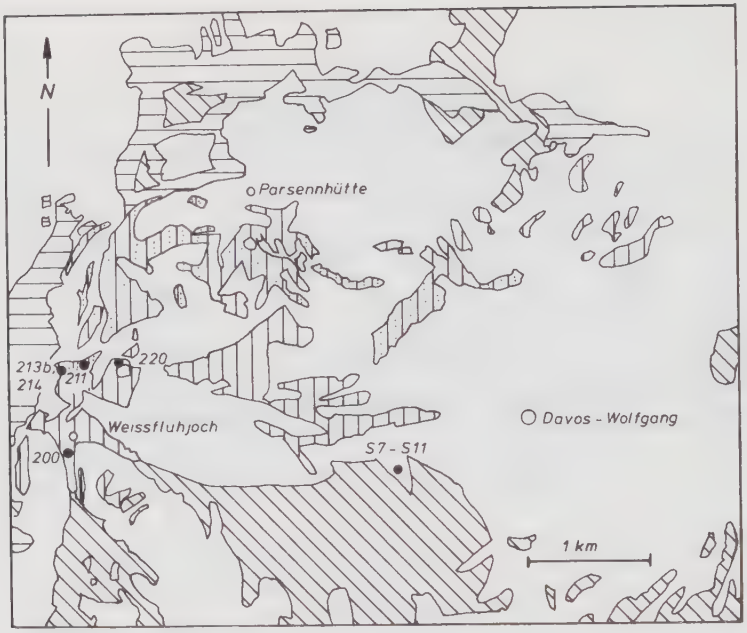


Abb. 3: Probenfundpunkte auf der Totalp

Olivin ist zum größten Teil in Maschenserpentin umgewandelt und nur noch selten reliktisch erhalten. Augit und Orthopyroxen verhalten sich der Serpentinisierung gegenüber resistenter. Von beiden wird Orthopyroxen leichter in Lizardit umgewandelt.
An tektonisch stark beanspruchten Zonen ist der Serpentinisierungsgrad besonders hoch.
Die alpine Regionalmetamorphose war in diesem Gebiet sehr schwach. Nach NIGGLI (1970) erreichte sie nur die Stilpnomelanzone.
DIETRICH et al. (1974) nehmen an, daß der alpinen Regionalmetamorphose eine ozeanische Metamorphose vorausging, die zumindest einen Teil der die Serpentinite begleitenden basischen Gesteine beeinflußte. Sie stellen die Serpentinit-

Legende zur geologischen Karte der Totalp (vereinfacht nach der Geologischen Karte von Mittelbünden 1:25000, Blatt B: Davos, CADISCH und LEUPOLD, 1929)

Serpentinite und Pyroxenite

Ophicalcite

Mesozoische Sedimente

Kristallin

Quartär

bildung ebenfalls in die Zeit, in der sich die ozeanische Kruste bildete.
Die einzelnen Probenfundpunkte sind in Abb. 3 eingetragen. Bei den Proben S 7 bis S 11 handelt es sich allerdings um Fallstücke.

2.1.1.2. Profil Oberhalbstein - Oberengadin

Die Ophiolithe des Oberhalbsteins wurden von V. DIETRICH (1969, 1972) und V. DIETRICH & T. PETERS (1971) untersucht. Die Serpentinite nördlich des Piz Corvatsch im Oberengadin waren Gegenstand der Arbeit von D. DIETRICH (1971).
Die Platta-Decke, zu der die Serpentinite im Gebiet des Oberhalbsteins gehören, besteht aus zwei großen Teildecken, die durch die Mazzaspitz-Marmorera-Schuppen getrennt werden.

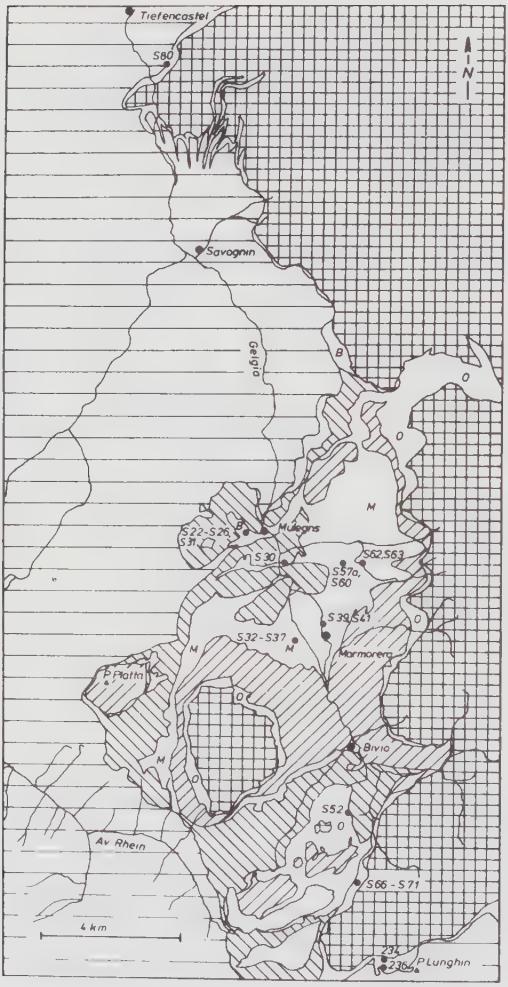
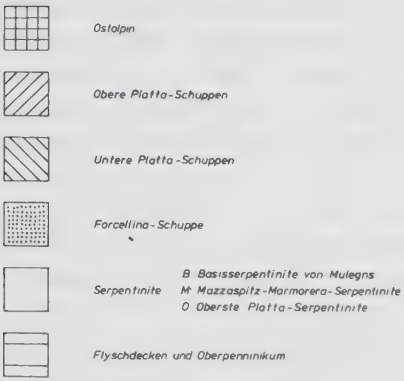


Abb. 4: Probenfundpunkte im Profil Oberhalbstein - Oberengadin

Legende zur geologischen Karte des Oberhalbsteins (vereinfacht nach DIETRICH, 1972)



Die Serpentinite treten zusammen mit basischen Gesteinen und sedimentären Serien auf. Von DIETRICH (1969) wurden sie in drei Gruppen eingeteilt:
Zu den Basisserpentiniten von Mühlen (= Mulegns) im Norden gehören die hier untersuchten Proben S 22, S 25, S 26 und S 31 (S. Abb. 4).
Südlich der Linie Piz Platta - Marmorera kommen die Faller-Fuorcla-Serpentinite (keine Proben) und die der Mazzaspitz-Marmorera-Schuppen (Proben S 30, S 32 - S 41, S 57 a, S 60 bis S 63) vor.
Südlich der Linie Stallerberg - Bivio treten die Cuolmens-Serpentinite (Proben S 52, S 66, S 67 und S 71) auf, die zu den Obersten Platta-Serpentiniten zählen.
Im Oberhalbstein findet man eine Zunahme des Metamorphosegrades in den basischen Gesteinen von der Prehnit-Pumpellyitfazies im Norden zur Grünschieferfazies im Süden. Parallel dazu erfolgt in den ultramafischen Gesteinen ein Wechsel von Lizardit-Chrysotil-Serpentiniten zu Antigorit-Serpentiniten.

(Kluftantigorit tritt allerdings schon im Bereich der Lizardit-Chrysotil-Serpentinite auf.)
Reliktischer Olivin wird im Oberhalbstein nicht mehr beobachtet, er ist hier völlig zersetzt.
Der Grund für den scharfen Übergang von Maschen- zu Gitterserpentiniten wird darin gesehen, daß die Antigorit-Serpentinite nicht mehr der eigentlichen Platta-Decke angehören, sondern einer anderen Einheit, der Forcellina-Schuppe, die bei der Subduktion offenbar in größere Tiefen versenkt worden war und später tektonisch in die Unteren Platta-Schuppen transportiert wurde.
Die Bildung der Serpentinite wird also als das Ergebnis der Subduktion während der eoalpinen Phase der Metamorphose angesehen. Der Einfluß der späteren zentralalpinen Regionalmetamorphose war laut DIETRICH (1972) und DIETRICH & PETERS (1971) auf Kluftfüllungen und Bildung bestimmter Erzparagenesen beschränkt. Das Ausgangsmaterial der Serpentinite war meist lherzolithisch.
Eindeutige Hochdruckparagenesen fehlen in den Ophiolithen. Nach OBERHÄNSLI (1978) kann das Vorkommen von Alkalihornblenden und Glaukophan in den Averser Vorkommen (südwestliches Graubünden) nicht als Indikator für hohe Drücke, wie sie für die Blauschieferfazies charakteristisch sind, aufgefaßt werden, sondern die Bildung dieser Minerale ist durch den Chemismus der Gesteine bedingt.
Nach OBERHÄNSLI (1978) herrschten während der lepontinischen Phase der Metamorphose Drücke von 2 - 3,5 kb und Temperaturen von 300 - 400 ^{o} C.

2.1.1.3. Der Ultramafititkomplex der Val Malenco

Der Malenco-Komplex ist der größte Ultramafititkörper des Penninikums in den Alpen (ca. 170 km^2). Im Westen wird er vom Bergeller Tonalit abgeschnitten, im Osten reicht er bis Selva (SW von Poschiavo).
Tektonisch wurde er von STAUB ("Geologische Karte der Bernina-Gruppe", 1946) zur mittelpenninischen Suretta-Decke ge-

rechnet, von TROMMSDORFF et al. (1975) jedoch als separate Einheit ausgeschieden, die zwischen Margna- und Suretta-Decke liegt.
Die Petrologie der Ultramafitite wurde in neueren Arbeiten untersucht von: BUCHER & PFEIFER (1973), BUCHER-NURMINEN (1977), DIETRICH & DE QUERVAIN (1968), FAGNANI (1958), GYR (1967), MOTICSKA (1970), PETERS (1968), RIKLIN (1978), TROMMSDORFF & EVANS (1972, 1974, 1977 a und b, 1980) und in Diplomarbeiten der ETH Zürich.
Das Ausgangsgestein der Serpentinite war harzburgitisch und untergeordnet lherzolithisch.
Die alpine Regionalmetamorphose in diesem Gebiet war so stark, daß sich Olivin und Diopsid bildeten. Neben diesem neugebildeten Diopsid findet man noch reliktisch erhaltene Pyroxene.

Den größten Teil des Komplexes bilden Serpentinite mit der Paragenese Antigorit + Olivin + Diopsid + Chlorit + Magnetit + Akzessorien. Nach BUCHER & PFEIFER (1973) lassen sich mindestens drei Generationen Antigorit nachweisen, von denen die erste wahrscheinlich voralpin gebildet wurde, da die Hauptschieferung im Malenco-Komplex diskordant zu der der Rahmengesteine liegt. Die zweite Generation war alpin, die letzte postdeformativ (BUCHER-NURMINEN, 1977).
Die Intrusion des Bergeller Tonalits führte im Westen des Komplexes zu einer kontaktmetamorphen Überprägung (TROMMSDORFF & EVANS, 1972, 1977 a und b). Dadurch wurden in den Serpentiniten und Ophikarbonaten Paragenesen höherer Temperaturen erzeugt, die in der Nähe des Kontaktes bis zur Enstatitbildung führten (ca. 700 ^{o} C). Auf 1 - 1,5 km vom Kontakt findet man ein Temperaturgefälle von 150 - 200 ^{o} C. Der Druck dagegen dürfte in der gesamten Kontaktaureole 2 kb nicht überschritten haben.
Nach BUCHER-NURMINEN (1977) waren die zeitlichen Beziehungen zwischen Intrusion und Metamorphose wie folgt:

1. Intrusion des Tonalits in ein bestehendes Temperaturfeld von etwa 500 ^{o} C
2. Kontaktmetamorphose
3. Intrusion des Granodiorits

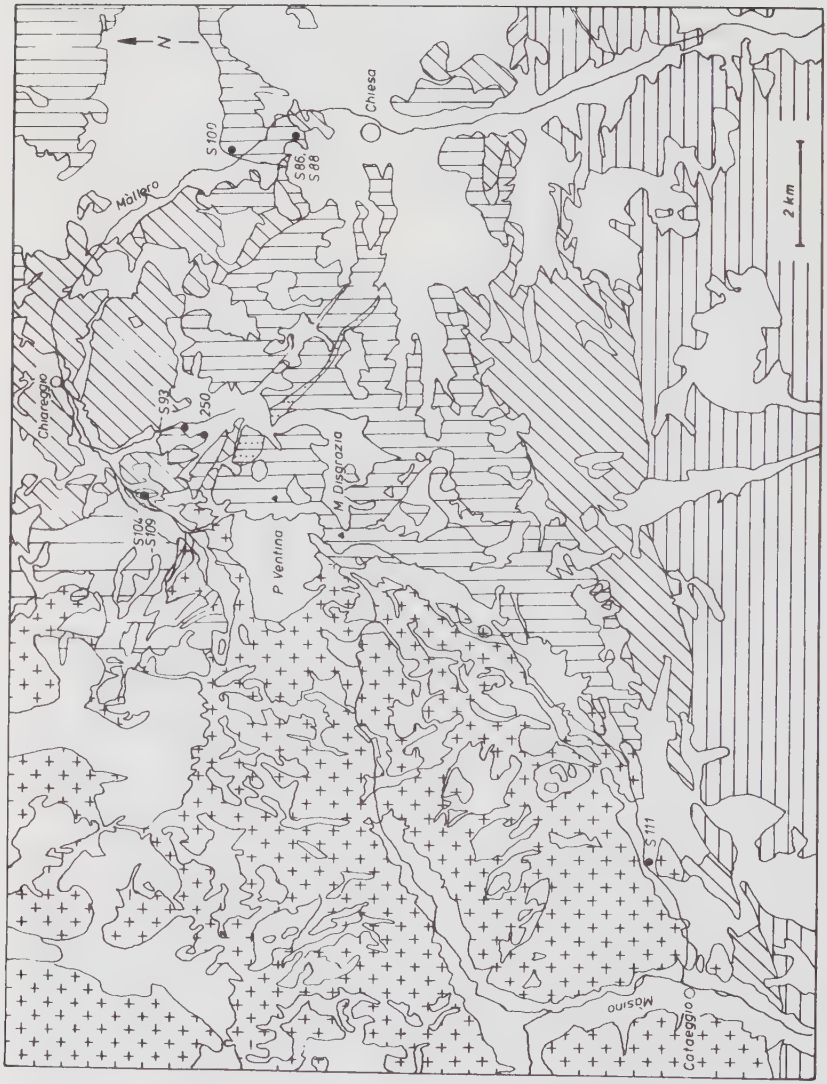


Abb. 5: Probenfundpunkte im Westteil des Malenco-Komplexes

Legende zur geologischen Karte des westlichen Teils des Malenco-Komplexes (vereinfacht nach der Carta geologica d' Italia 1 : 100 000, Blatt 7 - 18, Pizzo Bernina - Sondrio)

Unterostalpin

Bernina-Decke

Penninikum

Selta - Decke

Margna - Decke

Suretta - Decke

Ultramafitite

Ophicalcite

Sonstige Gesteine

(Monte del Forno-Serien, Kristallin etc.)

Tertiare Intrusiva

Bergeller Massiv

Quartär und Gletscher

4. Regionalmetamorphose, die Temperaturen von 450 - 550 °C am Ostrand erreichte und die Intrusiva samt ihren Rahmengesteinen überprägte
5. retrograde Metamorphose und Hebung.

Die untersuchten Proben aus dem Westteil des Malenco-Komplexes sind in Abb. 5, die Probe 245e aus dem Steinbruch Clef im Osten ist in Abb. 1 eingetragen.

2.1.1.4. Geißpfad

Der Ultramafititkomplex vom Geißpfad, von dem die Probe 281 (Punkt 8 in Abb. 1) analysiert wurde, wurde von KEUSEN (1972) untersucht. Er ist in die Paragneise der Monte-Leone-Decke eingelagert und liegt in der Nähe der Staurolithisograde in den Alpen, hat also bei der alpinen Regionalmetamorphose Temperaturen von rd. 500 - 550 °C erfahren, die Drücke betrugen ca. 5 kb.
Der größte Teil des ursprünglichen Gesteins war lherzolithisch. Diese Gesteine wurden in Antigorit-Olivin-Tremolit-Felse umgewandelt, außerdem treten je nach dem Chemismus des Ausgangsgesteins Olivin-Chrysotil-Felse (dunitisch), Chlorit-Tremolit-Felse (pyroxenitisch), Chromchlorit-Chrommagnetit-Knollen und -Schlieren und Antigorit-Olivin-Schiefer auf. In Randpartien kommen auch Talkschiefer vor. Alpine Klüfte enthalten Olivingänge.
KEUSEN konnte zeigen, daß die Umwandlung von einem Lherzolith in einen Lizardit-Chrysotil-Serpentinit und dessen Umwandlung in einen Antigorit-Olivin-Tremolit-Fels isochemisch möglich ist (abgesehen von der H_2O-Zufuhr). Stoffwanderungen erfolgten nur an Grenzen von chemisch verschiedenen Gesteinen und dort nur im cm- und dm-Bereich.

2.1.1.5. Der Komplex von Chiavenna

Der Ophiolithkomplex von Chiavenna im Westen des Bergeller Massivs liegt zwischen den kristallinen Einheiten der Tambo-Decke im Norden und der Gruf-Masse im Süden, die eventuell zur Adula-Decke gehört (TRÜMPY, 1980). Nach Osten hin nimmt die Mächtigkeit des Komplexes immer weiter ab und verschwindet schließlich ganz. Der Komplex wurde daher nicht vom Bergeller Pluton abgeschnitten und von diesem auch nicht kontaktmetamorph überprägt.
Zuletzt wurde dieses Gebiet eingehend von SCHMUTZ (1976) untersucht und von ihm als verkehrtliegender Ozeanboden interpretiert. (Detailliertere Angaben zur Geologie und Petrologie des Komplexes sowie über ältere Arbeiten findet man in seiner Dissertation.)
Die Platznahme des Ophioliths wird als mesozoisch, möglicherweise aber auch als älter angesehen. Das Ausgangsgestein der Ultramafitite war lherzolithisch.
Man findet in diesem Gebiet einen Anstieg der lepontinischen Metamorphose von rd. 520 $^{\circ}$ C im Norden bis zu etwa 700 $^{\circ}$ C im Süden. Die Drücke bei der Metamorphose werden auf 3,5 bis 4 kb geschätzt.
Heute findet man laut SCHMUTZ Magnetit-Chlorit-Hornblende-Forsterit-Felse mit zusätzlichem Antigorit im Norden, Talk im zentralen Teil und Enstatit und Spinell im Süden (Proben S 122 und S 123 in Abb. 6). Die Ultramafitite wurden retrograd geringfügig serpentinisiert unter Bildung von Lizardit und Chrysotil (z. B. Probe S 124).
Die Zusammensetzung der fluiden Phasen bei der Metamorphose muß lokal variiert haben: Die Anwesenheit von Antigorit im Norden deutet auf niedrige CO_2-Fugazitäten hin, im Süden nimmt SCHMUTZ jedoch höhere CO_2-Gehalte an. Dafür spricht die Anwesenheit von Karbonatmineralen (in den Ultramafititen: Magnesit). Gepuffert wurde der CO_2-Partialdruck durch die Reaktion

$$1\ \text{Talk} + 5\ \text{Magnesit} \rightleftharpoons 4\ \text{Forsterit} + 5\ CO_2 + 1\ H_2O.$$

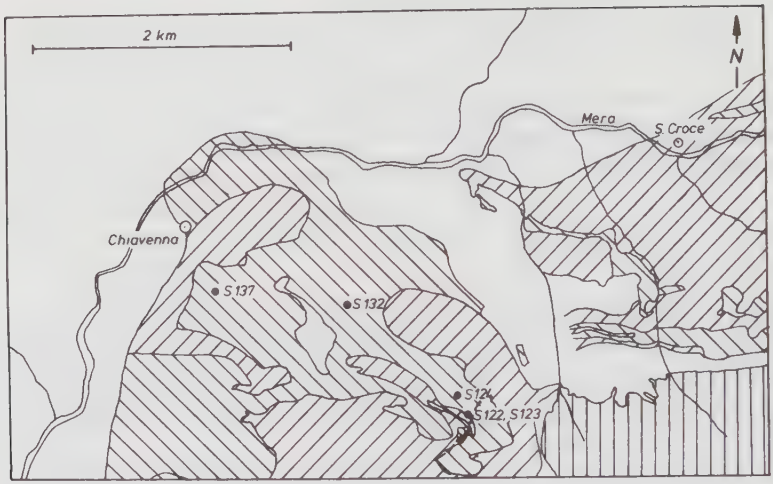


Abb. 6: Probenfundpunkte im Komplex von Chiavenna

Legende zur geologischen Karte des Komplexes von Chiavenna (vereinfacht nach SCHMUTZ, 1976)

- *ultramafische Gesteine*
- *mafische Gesteine*
- *Grut-Masse*
- *Quartär*
- *Enstatit*

2.1.1.6. Die Peridotite der Alpe Arami

Der Komplex der Alpe Arami bildet einen linsenförmigen Körper, dessen Bildungsgeschichte noch nicht völlig geklärt ist. Er kommt zusammen mit Eklogiten und Amphiboliten der alpinen Steilzone vor.
Es handelt sich um einen Granatperidotit in verschiedenen Stadien retrograder Umwandlung.
MÖCKEL (1969) vertritt die Ansicht, daß der Peridotitkomplex mesozoisch sei. Anhaltspunkt hierfür ist das Vorkommen von reliktischem Titanklinohumit, der sonst nur aus mesozoischen Ophiolithen des Penninikums in den Alpen bekannt ist. Nach dieser Auffassung fällt die Bildung des Granatperidotits in eine frühe Phase der alpinen Orogenese (analog der Eklogitbildung in den Westalpen).
Möglicherweise ist der Granatperidotit aber auch älter (evtl. herzynisch). Nach Ansicht von ROST et al. (1974) wäre der Titanklinohumit dann retrograd bei der Kelyphitisierung entstanden.
In manchen Partien des Komplexes ist Granat noch erhalten, die Kristalle sind jedoch von einem Kelyphitsaum umgeben (hier untersuchte Probe: 305). Die Bildungsbedingungen für den Granatperidotit wurden von ERNST (1978) mit ca. 25 kb (≙ 70 km Erdtiefe) und 940 °C angegeben. Nach DEN TEX (1970) findet man diese Bedingungen im Oberen Erdmantel, und zwar in tieferen Partien von Benioffzonen.
Von EVANS & TROMMSDORFF (1978) werden diese Temperaturen jedoch als zu hoch angesehen. Sie nehmen eine Temperatur von ca. 800 °C für die Bildung des Granatperidotits an. Ihre Abschätzung beruht auf dem 2-Pyroxene-Geothermometer von WELLS (1977), dem Granat-Pyroxen-Triplett (MORI & GREEN, 1977) und dem Granat-Klinopyroxen-Geothermometer von RAHEIM & GREEN (1974).
Nach MÖCKEL (1969) erfolgte die Platznahme des Komplexes erst während der alpinen Orogenese, wobei der Chloritmylonit und der Chloritperidotit entstanden. Die Bildungsbedingungen werden dabei auf ca. 700 °C und rd. 10 kb geschätzt.

ROST et al. (1974) nehmen jedoch an, daß bereits die Kelyphitisierung ein Produkt der lepontinischen Metamorphose sei und eine spätere retrograde Durchtränkung mit fluiden Phasen zur Chloritbildung und tektonische Bewegungen zu einer Verschieferung des Chlorits und zur Rekristallisation des Olivins führten.
Von MÖCKEL wird für den Granatperidotit die stabile Paragenese Olivin + Orthopyroxen + Klinopyroxen + Granat angegeben.

Als erstes Produkt der Umwandlung bildete sich ein Spinell-Amphibol-Peridotit mit der Paragenese Olivin + Orthopyroxen + Amphibol + Spinell $\pm$ Klinopyroxen. Der Granat wurde hierbei randlich in ein radialstrahliges Aggregat von Spinell und Amphibol umgewandelt (Kelyphitisierung). Dies fand unter den Bedingungen der Granulitfazies statt. Möglicherweise wurde zunächst ein Stadium von Klinopyroxen + Spinell durchlaufen, wobei der Klinopyroxen nachträglich durch Amphibol ersetzt wurde.
Schließlich bildete sich Chloritperidotit mit der Mineralvergesellschaftung Ol + Opx + Amph + Chl (Proben S 145, S 147, S 149, S 150). Klinopyroxen kommt hier nicht mehr vor. Die radialstrahligen Kelyphitsäume wurden in wirr strukturierte Chloritaggregate umgewandelt. Im Chlorit der Matrix gelang es MÖCKEL jedoch, eine Vorzugsrichtung nachzuweisen, die mit der alpinen Metamorphose in Verbindung gebracht werden kann. In diese Phase gehört auch die Bildung des Chloritmylonits, der den ganzen Peridotitkörper in unterschiedlicher Mächtigkeit umgibt (Probe 314).
Eine retrograde Serpentinisierung des Komplexes ist von sehr untergeordneter Bedeutung.

2.1.2. Ultramafische Gesteine im Tauernfenster

In den Tauern tritt unter dem Ostalpin Penninikum in einem tektonischen Fenster zutage.
Über die Zentralgneise des Tauernfensters legt sich zunächst die parautochthone Untere oder Innere Schieferhülle, die aus altkristallinen und mesozoischen Einheiten besteht und deren alte Serien bereits von der variszischen Metamorphose betroffen wurden. Eventuell ist die Metamorphose aber noch älter, da die variszischen Plutonite in bereits metamorphe Gneise intrudierten.
Die Untere Schieferhülle wird von der Oberen oder Äußeren Schieferhülle überlagert, deren Gesteinsserien größtenteils mesozoisch sind und nur von der alpinen Regionalmetamorphose erfaßt wurden.
Die nachfolgenden Beschreibungen der untersuchten Vorkommen wurden nach ihrer geologischen Zugehörigkeit geordnet.

2.1.2.1. Die Gesteine der Unteren Schieferhülle

1. In der Greiner Serie (Alter: Permokarbon) kommen Ultramafititkörper vor, von denen einige Proben untersucht wurden. Zur Greiner Serie zählen die Serpentinite vom Ochsner (Proben A, C, 81), vom Pfitscherjoch (S 3) und vom Schlegeisstollen (S 1).
Der Antigorit vom Ochsner wurde nach KOARK (1950) postdeformativ gebildet.
Vom Ochsner wurde auch eine Probe bearbeitet, die aus Biotit, Chlorit und Magnetit besteht (Nr. 50). Metasomatische Kontaktbildungen zwischen Serpentinit und Nebengestein kommen vielfach in höhergradig metamorphen Gebieten vor (KOARK, 1950; BEARTH, 1962; FROST, 1975; BRADY, 1977). Das Vorkommen von Biotit in der untersuchten Probe läßt darauf schließen, daß sich dieses Gestein in der äußeren Schale des Reaktionshofes zum Nebengestein ausgebildet hat (genauere Fundortangaben fehlen).
Vom Schlegeisstollen stammt auch ein offenbar undeformiertes Gestein (GM), das nur aus Talk, Magnesit und Magnetit besteht.

In diesem Gebiet der Zillertaler Alpen lag der höchste Grad der alpinen Metamorphose, der im Tauernfenster erreicht wurde (nahezu 570 $^{\circ}$ C nach mündlicher Mitteilung von Herrn Dr. Satir).
2. Aus der schwachmetamorphen Habachserie im Norden des Tauernfensters (Alter: Silur/Devon) wurde eine Probe vom Enzingerboden analysiert (T 69).
3. Die Probe S 2 vom Brennkogel wird nach OBERHAUSER (1980) ebenfalls zur Unteren Schieferhülle gerechnet, ist aber mesozoischen Alters. Nach Auskunft von Herrn Prof. Frisch könnte man die Brennkogelserie eventuell aber auch noch zur Glockner-Decke (Obere Schieferhülle) rechnen.

2.1.2.2. Die Gesteine der Oberen Schieferhülle

In der Oberen Schieferhülle kommen basische und ultramafische Gesteine vor, die als Ophiolithe der alpinen Geosynklinale gedeutet werden. Sie sind meist mit metamorphen Sedimenten (Bündnerschiefern) vergesellschaftet.
An der Basis der Glockner-Decke im Süden der Zentralgneise treten Eklogite auf. Aus diesem Bereich stammen die Proben D 38 und D 39 aus dem Dorfertal, Probe T 77/122 aus dem Frosnitztal und T 157 aus dem Windtal.
Im Dorfertal findet man eine progressive Metamorphose von Süden nach Norden, und zwar reichen die Temperaturen im Norden bis zu 500 - 560 $^{\circ}$ C in den Eklogiten (ABRAHAM et al., 1974). Während der alpinen Metamorphose wurden im Frosnitztal 520 - 540 $^{\circ}$ C erreicht (MILLER, 1977).
Die Proben D 38 und D 39 enthalten Titanklinohumit, der in Probe D 38 allerdings schon teilweise korrodiert ist. Nach TROMMSDORFF & EVANS (1980) liegt die untere Stabilitätsgrenze für dieses Mineral bei 380 $^{\circ}$ C. Seine Zersetzung deutet darauf hin, daß in diesem Gestein retrograde Prozesse abgelaufen sind. Nach MILLER (1977) hat Titanklinohumit etwa den gleichen Stabilitätsbereich wie Antigorit. Dieses Mineral ist wie Antigorit nur bei geringen CO_2-Partialdrücken stabil.

Da sich beim Abbau von Titanklinohumit Antigorit bilden kann, muß in dieser Probe mit etwas retrograd gebildetem Antigorit gerechnet werden. Dieser dürfte gegenüber dem Grundmasseserpentin mengenmäßig aber nicht ins Gewicht fallen und die Isotopenwerte des Matrixserpentins nicht beeinflussen.
Isotopenuntersuchungen von HOERNES & FRIEDRICHSEN (zitiert bei MILLER, 1977) ergeben Temperaturen von 490 bis 530 $^{\circ}$ C in den Prasiniten und Metapeliten, die den Eklogiten benachbart sind. In den Eklogiten selbst erhält man aus Isotopenfraktionierungen Temperaturen von 510 $^{\circ}$ C.
Nach ENGLAND & HOLLAND (1979) herrschten bei der Eklogitbildung während der Subduktionsphase Temperaturen von 620 $\pm$ 30 $^{\circ}$ C und Drücke von 19,5 $\pm$ 2,5 kb. Die Zusammensetzung der fluiden Phase war rd. 98 % H_2O + 2 % NaCl.
Die spätere Hauptphase der alpinen Metamorphose erreichte nach MILLER (1977) Drücke von 3,5 - 5,4 kb und Temperaturen von 430 - 470 $^{\circ}$ C.
Die Eklogite liegen in Rahmengesteinen, die nach ENGLAND & HOLLAND (1979) nicht so hohen Drücken ausgesetzt waren wie die Eklogite und aufgrund ihrer geringeren Dichte die in ihnen eingeschlossenen Eklogite beim Aufstieg aus größeren Erdtiefen mitbrachten. Nach ENGLAND & HOLLAND war auch die Serpentinisierung von Ultramafititen (z. B. Granatperidotiten) ein möglicher Mechanismus, durch den die Dichte erniedrigt wurde, was zu einer Erhöhung des Auftriebs führte. In diesem Fall muß man die Serpentinisierung nach der Eklogit- und Granatperidotitbildung annehmen.
Nach Untersuchungen von FRANZ (Vortrag 1982) findet man jedoch metamorphe Paragenesen auch in Metasedimenten (kieseligen Dolomiten), die darauf hindeuten, daß sie sich retrograd aus Gesteinen gebildet haben, die ebenfalls Temperaturen von ca. 600 $^{\circ}$ C und Drücken von rd. 20 kb ausgesetzt gewesen waren.
Im unteren Pfitschtal (Proben T 88, T 90, T 91) und Pfunderertal (Proben T 105 - T 112) lagen die Höchsttemperaturen der Metamorphose zwischen 450 und 550 $^{\circ}$ C. Die hier vorkommenden Serpentinite und deren Umwandlungsprodukte (Talkschiefer) gehören ebenfalls zur Glockner-Decke.

2.1.2.3. Die Probe aus dem Ahrntal

Die Probe T 143 ist ebenfalls mesozoischen Alters. Sie entstammt der Matreier Schuppenzone, die eine Zwischenstellung zwischen Penninikum und Unterostalpin einnimmt. Die Probe wurde dem Serpentinitzug des Ahrntals südlich St. Johann entnommen. Der Metamorphosegrad lag bei ca. 450 - 550 ^{o} C.

2.1.2.4. Das Vorkommen vom Reckner

Das Tarntaler Mesozoikum im Norden des Tauernfensters wird schon zum ostalpinen Rahmen gerechnet (ENZENBERG, 1966). Am Reckner kommen Serpentinite und Ophicalcite (Proben 38, T 252, T 264, T 268) vor.
Der Metamorphosegrad war in diesem Gebiet sehr niedrig. Im Gegensatz zu allen anderen Vorkommen im Tauernfenster sind die Serpentinmodifikationen hier Lizardit und Chrysotil, die nach ihrer Kristallisation verfaltet wurden (KOARK, 1950).

2.1.3. Das Alter der alpinen Metamorphose

Die Ophiolithe der Platta-Decke (als Beispiel für mesozoische Ophiolithe) werden auf 100 bis 120 Ma datiert (DIETRICH et al., 1974).
Bei der ersten alpinen Subduktion entstanden Hochdruckgesteine (z. B. Eklogite). Diese Metamorphose wird als "eoalpine Phase der alpinen Metamorphose" bezeichnet. Sie fand vor etwa 60 - 75 Ma in den Westalpen und vor ca. 80 Ma in den Tauern statt. In diesen Gebieten läßt sie sich durch radiometrische Altersbestimmungen heute noch nachweisen.
In den Zentralalpen wurden die Hochdruckparagenesen von der späteren "lepontinischen Metamorphose" in Amphibolitfazies (vor 35 - 38 Ma) überprägt. Dort läßt sich die eoalpine Phase nur noch in Ausnahmefällen radiometrisch belegen (z. B. Rb-Sr-Alter von 65 Ma bei Promontogno im Westen des Bergeller Massivs).
An der Bergeller Intrusion mißt man U-Pb-Alter an Monazit von ca. 30 Ma, die wahrscheinlich das Kristallisationsalter angeben (GULSON & KROGH, 1973) und Rb-Sr-Alter an Glimmern

von ca. 25 Ma, die als Abkühlalter anzusehen sind (KÖPPEL & GRÜNENFELDER (1975) und GULSON & KROGH (1973)). Daher ist die Intrusion vermutlich jünger als die lepontinische Phase der Metamorphose.
Die Ophiolithe lagen während der alpinen Metamorphose meist schon in ihren heutigen Rahmengesteinen und wurden im gleichen Grade wie diese überprägt. In anderen Fällen erfolgten aber auch Deckenbewegungen zwischen der eoalpinen und der lepontinischen Phase, so daß in einer tektonischen Einheit durchaus Hochdruckparagenesen nachgewiesen werden können, die in benachbarten Einheiten fehlen (z. B. Ophiolithe der Zone Zermatt-Saas Fee und Combinzone, BEARTH, 1974).

2.2. Petrologie

2.2.1. Nomenklatur

Als ultramafische Gesteine bezeichnet man Gesteine mit weniger als 10 % hellen Gemengteilen. In der Literatur wird als Synonym auch oft der Begriff "Ultrabasite" verwendet, der hier aber vermieden wird. Ultrabasite sind laut Definition (WYLLIE, 1967) Gesteine mit < 45 % SiO_2. Somit wären Pyroxenite ausgeschlossen, die als Ultramafitite bezeichnet werden müssen, aber mehr als 50 % SiO_2 enthalten.
Die Ultramafitite lassen sich im Dreieck Olivin - Orthopyroxen - Klinopyroxen darstellen (s. Abb. 7).
In den Alpen kommen diese Gesteine meist mehr oder weniger serpentinisiert vor, oder es bildeten sich metamorphe Paragenesen. Oft kann auf das primäre Gestein zurückgeschlossen werden (z. B. anhand reliktischer Minerale oder des Chemismus, der aber auch verändert worden sein kann).
Als Serpentinite werden die Gesteine bezeichnet, wenn sie zum überwiegenden Teil aus Serpentinmineralen bestehen. Die metamorphen Ultramafitite werden mit ihrer Paragenese bezeichnet. Korrelationen zu den entsprechenden metamorphen Fazies von basischen Gesteinen können nach EVANS (1977) hergestellt werden.

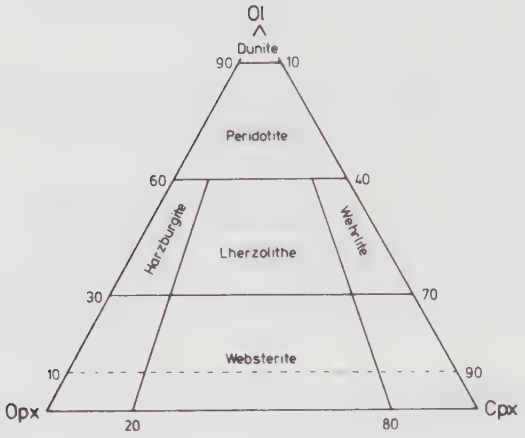


Abb. 7: Systematik der Ultramafitite im Dreieck Olivin - Orthopyroxen - Klinopyroxen (aus: ROST, 1971)

Der allgemeine Begriff "Serpentin" wird in dieser Arbeit nur in den Fällen verwendet, in denen es nicht notwendig war, zwischen den verschiedenen Serpentinmodifikationen zu unterscheiden. Es sind dann immer Serpentinminerale und nicht die Gesteine gemeint.

2.2.2. Die Metamorphose der ultramafischen Gesteine

Eine Zusammenfassung dessen, was heute über die Metamorphose von Serpentiniten bekannt ist, gab EVANS (1977). Es zeigt sich, daß man viele Reaktionen schon gut kennt, andere aber, z. B. die genauen Stabilitätsgrenzen der Serpentinmodifikationen, noch nicht.
TROMMSDORFF & EVANS (1974) beschrieben die Metamorphose in den Alpen, die bis zu Temperaturen von rd. 700 $^{\circ}$ C reicht.

Ultramafische Gesteine haben meist recht einfache chemische und mineralogische Zusammensetzungen. Es ist daher zweckmäßig, einige Systeme zu betrachten, in denen die Reaktionen, die bei der Metamorphose ablaufen, dargestellt werden können. Da diese Systeme gegenüber den Ultramafititen Vereinfachungen sind, muß der Einfluß anderer Elemente (hauptsächlich des Eisens) auch diskutiert werden. Wichtig ist zudem immer die Zusammensetzung der fluiden Phasen.

2.2.2.1. System $MgO - SiO_2 - H_2O$

Im einfachsten Falle lassen sich die Reaktionen bei der Metamorphose ehemaliger Peridotite und Harzburgite im System $MgO - SiO_2 - H_2O$ beschreiben, das von BOWEN & TUTTLE (1949) und EVANS et al. (1976) untersucht wurde.
Bei niedrigen Temperaturen werden die primären Minerale Olivin und Orthopyroxen hydratisiert, und es entstehen Serpentinite mit Talk oder Brucit, je nach der Zusammensetzung des Ausgangsgesteins.
Olivin wird nach der Formel

$$2\ Fo + 3\ H_2O \rightleftharpoons 1\ Serp + 1\ Brucit$$

zu Lizardit oder Chrysotil umgewandelt. Diese Reaktion wird in niedriggradig metamorphen Bereichen der Schweizer Alpen (Totalp) beobachtet.
EVANS et al. (1976) versuchten nicht, einen Stabilitätsbereich für Lizardit anzugeben, da es Theorien gibt, die besagen, daß die Bildung von Lizardit nur durch den Einbau von Fe oder Al ermöglicht wird.
Die Serpentinphasen sind oft metastabil und die Stabilitäten der einzelnen Modifikationen noch nicht geklärt (DUNGAN, 1977).
Nach PRICHARD (1979) bildet sich bei der Serpentinisierung von Olivin zunächst Lizardit. Wenn der Olivin zersetzt ist, beginnt faseriger Chrysotil zu kristallisieren.
HOCHSTETTER (1965) zeigte, daß die Rahmen und Innenfelder der Maschen in Maschenserpentiniten aus Lizardit aufgebaut

werden. Auch die Bastitpseudomorphosen nach Pyroxenen und Amphibolen bestehen aus Lizardit.
PRICHARD (1979) fand, daß sich aus Lizardit durch Beanspruchung Antigorit bilden kann, während Chrysotil angeblich nicht umgewandelt wird. Nach Angaben von EVANS et al. (1976) kann jedoch auch eine Umwandlung von Chrysotil in Antigorit angenommen werden, wobei ein erhöhter Druck den Übergang fördert. Da die Steigung der Reaktionskurve negativ ist, wird die Umwandlung bei steigendem Druck zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Bei ca. 4 kb ist diese Reaktion bei rd. 300 $^{\circ}$ C anzusetzen. Der geringe Unterschied im ΔG zwischen Chrysotil und Antigorit führt dazu, daß Chrysotil noch metastabil bei höheren Temperaturen erhalten bleiben kann. Für Lizardit existieren noch keine thermodynamischen Daten.

Nach JOHANNES (1975) hat Antigorit die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung wie Lizardit und Chrysotil. Andere Autoren (TROMMSDORFF & EVANS, 1977; KUNZE, 1961) nehmen allerdings an, daß Antigorit keine echte Serpentinmodifikation mit Idealzusammensetzung, sondern etwas SiO_2-reicher sei.

EVANS et al. (1976) nehmen bei zunehmender Metamorphose eine echte Reaktion

15 Chrysotil + 1 Talk $\rightleftharpoons$ 1 Antigorit

an.
In den Westalpen und den Tauern hat der Druck während der eoalpinen Phase der Metamorphose zur Eklogitbildung ausgereicht. Nach Angaben von JOHANNES (1975) kann Antigorit bei Drücken von 8 - 11 kb (geringer CO_2-Partialdruck der fluiden Phase vorausgesetzt) bis zu Temperaturen von ca. 600 $^{\circ}$ C stabil bleiben (bei $p_{H_2O} \approx$ 20 kb sogar bis rd. 650 $^{\circ}$ C). Möglicherweise ist dies der Grund, warum man teilweise trotz hoher Metamorphosetemperaturen im Frosnitztal keinen alpin gebildeten Olivin als gesteinsbildendes Mineral findet. (BEARTH (1962) beschrieb allerdings von Zermatt alpin gebildeten Olivin.)

Oberhalb der Stabilität von Antigorit ist die Paragenese Forsterit + Talk stabil. Diese wird bei ca. 680 °C abgebaut, und es bildet sich Anthophyllit. Bei Temperaturen über 700 °C entsteht Enstatit.

Der Einfluß von Ca und Fe:

Die natürlichen Ultramafitite enthalten meist Klinopyroxen. Das aus diesem bei der Serpentinisierung freiwerdende Ca kann abgeführt werden, so daß auch ursprünglich lherzolithische Gesteine später einen dunitischen Chemismus aufweisen. Fe, das in den primären Mineralen mit rd. 10 Mol-% vorkommt, wird bei der Serpentinisierung oxidiert, und es bildet sich Magnetit. Bei der progressiven Metamorphose wird das Eisen in den neugebildeten Olivin eingebaut und der Magnetit auf diese Weise aufgebraucht.

2.2.2.2. System $CaO - MgO - SiO_2 - H_2O$

Dieses System wurde von EVANS & TROMMSDORFF (1970) beschrieben. Sofern die Metamorphose der Ultramafitite - abgesehen von der H_2O-Zufuhr - isochemisch verläuft, reichen diese vier Komponenten aus, um die Reaktionen in Gesteinen mit normativen Zusammensetzungen aus Olivin, Orthopyroxen und Klinopyroxen darzustellen.

Die gegenüber dem in 2.2.2.1. genannten System hinzutretenden Ca-haltigen Mineralphasen sind Diopsid und Tremolit. Von diesen beiden bildet sich Diopsid bei niedrigen und hohen Temperaturen, im mittleren Bereich bildet sich Tremolit.

Alpin gebildeter Diopsid kommt im gesamten Profil Totalp - Oberhalbstein - Val Malenco vor. In der Kontaktaureole des Bergeller Tonalits wird er von Tremolit abgelöst.

Im Bereich der Sillimanitzone tritt die Paragenese Enstatit + Forsterit + Tremolit auf. Die Paragenese Enstatit + Diopsid beobachtet man auf der Alpe Arami im höchsttemperierten Bereich der lepontinischen Regionalmetamorphose.

Die Rolle von Fe und Al:
Die zusätzlichen Komponenten FeO und Al_2O_3, die in diesem System außer acht gelassen wurden, werden in Magnetit und Chlorit eingebaut. Bei Abwesenheit von Muskowit (der in den Ultramafititen aber auch nicht vorkommt) ist Chlorit von der Prehnit-Pumpellyit-Fazies bis zur Amphibolitfazies stabil. Bei hohen Temperaturen reagiert Chlorit zu Spinell (z. B. im Süden des Ophiolithkomplexes von Chiavenna zu beobachten). Außerdem kann Al auch in Antigorit eingebaut werden.

2.2.2.3. System $MgO - SiO_2 - H_2O - CO_2$

Wenn sich in einem System die Zusammensetzung der fluiden Phase ändert, erhält man einen zusätzlichen Freiheitsgrad, und es genügt nicht mehr, die Reaktionen in einem p-T-Feld darzustellen. Vielmehr benötigt man eine dreidimensionale Darstellung mit den Koordinaten T, p_{fluid} und X_{CO_2}.
Die Gesteine der Val d' Efra (die in dieser Arbeit aber nicht untersucht wurden) können in diesem System beschrieben werden (EVANS & TROMMSDORFF, 1974). Es handelt sich um Chlorit-Talk-Forsterit-Schiefer, die in Forsterit-Magnesit-Talk-Enstatit-Gesteine übergehen.
FeO ist hier die einzige Komponente, die aus dem System herausführt, jedoch ist der Einfluß des Fe-Einbaus in die Hauptminerale auf die Lage der Gleichgewichte minimal. Serpentinminerale sind bei höheren CO_2-Konzentrationen nicht beständig. Schon bei $X_{CO_2} > 0{,}03$ wird Chrysotil zu Talk + Magnesit umgewandelt. Nach TROMMSDORFF & EVANS (1977) kann Antigorit bis $X_{CO_2} = 0{,}2$ erhalten bleiben. Man nimmt an, daß Serpentinite relativ impermeabel für Lösungen sind. Bei niedrigem X_{CO_2} kommt Serpentin neben Magnesit vor.

2.2.2.4. System $CaO - MgO - SiO_2 - H_2O - CO_2$

Dieses System wurde von METZ & TROMMSDORFF (1968), SLAUGHTER, KERRICK & WALL (1975) und TROMMSDORFF & EVANS (1977 a und b) untersucht.

Gesteine, die hauptsächlich aus Serpentin- und Karbonatmineralen bestehen (wobei Serpentin und Karbonat in den verschiedensten Mengenverhältnissen vorkommen können), nennt man Ophikarbonate. Besonders häufig sind Ophicalcite.

Bei niedrigen Temperaturen kommt Serpentin neben Calcit, Dolomit und Magnesit vor. Welches Karbonat auftritt, hängt von der chemischen Zusammensetzung der Gesteine und vom X_{CO_2} der fluiden Phase ab. Ophicalcite sind bei niedrigem, Ophimagnesite bei höherem X_{CO_2} stabil. Ophidolomite kommen im Bereich zwischen beiden vor. Die Bereiche überlappen sich teilweise.

In diesem System ist es öfters unklar, wie die Gleichgewichtskurven im Diagramm liegen, weil die thermodynamischen Daten, aus denen sie berechnet werden, nicht genau genug bekannt sind. Deren Lage wird dann anhand von Beobachtungen in der Natur überprüft (z. B. Lage der isobar invarianten Punkte bei TROMMSDORFF & EVANS, 1977 a).

Ein besonders gutes metamorphes Profil in Ophikarbonaten kann man in der Val Ventina im Osten der Bergeller Intrusion beobachten. Hier wurden die Karbonate nach der Bildung der Serpentinite aus hydrothermalen Lösungen ausgefällt und später zusammen mit den Serpentiniten metamorph überprägt.

Zu den Mineralen des Malenco-Serpentinits kommen Karbonatminerale hinzu. Den Metamorphosegrad bestimmt man durch Vergleich mit karbonatfreien Gesteinen. Manche isobar invarianten Punkte bilden hier wertvolle Isograden.

Die Pufferung der fluiden Phasen durch die festen Phasen spielte in dieser Abfolge eine große Rolle.

Das in diesem System vernachlässigte Al ist in Antigorit eingebaut. Als weitere Komponente tritt nur Fe auf.

2.2.2.5. System $MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$

Dieses System wurde von SCHREYER (1970) bearbeitet.
Die einzige wichtige Reaktion, die für die Ultramafitite relevant ist, ist die Zersetzung von Chlorit zu Forsterit + Enstatit + Spinell + H_2O bei hohen Temperaturen. Eine Spinellbildung aus Chlorit kann südlich von Chiavenna beobachtet werden.
Auf der Alpe Arami führte die alpine Metamorphose zu einer retrograden Umwandlung des Granatperidotits zu Paragenesen mit sekundärem Spinell, aus dem sich bei stärkerer Hydratisierung des Gesteins Chlorit bildete.
Der auftretende Granat ist sehr pyropreich, die pargasitische Hornblende auf der Alpe Arami enthält ebenfalls viel Al.

2.3. Grundlagen der Isotopengeochemie

2.3.1. Möglichkeiten der Isotopengeochemie

Die verschiedenen Isotope eines Moleküls haben unterschiedliche Energieniveaus bezüglich Translation, Rotation und Schwingung. Für Isotopeneffekte in Kristallen ist jedoch nur die Schwingungsenergie relevant.
Die Möglichkeit, Aussagen über die Bildungsbedingungen von Mineralen und Gesteinen zu machen, beruht darauf, daß während geologischer Prozesse (z. B. Aufschmelzung und Auskristallisation von Magmen, Lösungs- und Ausfällungsvorgängen, Reaktionen im festen Zustand bei der Metamorphose) Isotopenfraktionierungen auftreten können.
Die stabilen Isotope von Sauerstoff und Wasserstoff dienen zum einen als Tracer für den Ursprung der fluiden Phasen, die mit den Gesteinen reagierten, zum anderen können die $^{18}O/^{16}O$-Fraktionierungen zur Geothermometrie herangezogen werden (s. 2.3.3.).
Oft können Isotopenanalysen auch darüber entscheiden, welcher Herkunft ein Gestein oder Mineral ist (Ortho- oder Paramaterial). Dies kann bei Karbonaten, bei denen man einen sedimentären, hydrothermalen oder magmatischen Ursprung vermuten kann, oder bei Amphiboliten wichtig sein.

Einflüsse auf die Isotopenzusammensetzung von Metamorphiten sind allgemein zu erwarten durch: Isotopenzusammensetzung der Ausgangsgesteine, Höhe der Temperatur während der Metamorphose, Isotopenzusammensetzung der an den Reaktionen beteiligten fluiden Phasen, chemische Zusammensetzung der Mineralphasen sowie Grad und Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung.
Die Sauerstoffisotopenfraktionierung zwischen zwei Mineralen ist in erster Linie abhängig von der Temperatur, bei der sie eingestellt wird, und zwar in der Weise, daß sie mit steigender Temperatur abnimmt. In geringerem Maße ist auch die chemische Zusammensetzung der Minerale von Bedeutung (z. B. in Mischkristallreihen), da die verschiedenen Bindungsarten in einem Kristall zu unterschiedlichen Konzentrationen der schweren Isotope führen (GARLICK, 1966; WENNER & TAYLOR, 1971). Der Druck übt dagegen keinen Einfluß aus, da Volumeneffekte beim Isotopenaustausch vernachlässigt werden können. Dies ist für die Isotopengeothermometrie von großem Vorteil.
Das Wasserstoffisotopenverhältnis eines Minerals hängt von den chemischen Bindungsverhältnissen ab. Die D/H-Fraktionierung zwischen zwei Mineralen kann nicht als Geothermometer verwendet werden, da die Temperaturabhängigkeit für die meisten untersuchten Systeme Mineral - Wasser gleich ist (SUZUOKI & EPSTEIN, 1976).

2.3.2. Grundbegriffe der Isotopengeochemie

Bei den Mineralen mißt man die sogenannten δ-Werte, die die Abweichung der Probe gegenüber der Isotopenzusammensetzung eines Standards angeben und definiert sind als

$$\delta_{Pr} = \frac{R_{Pr} - R_{St}}{R_{St}} \cdot 1000,$$

wobei R als das Verhältnis des schwereren zum leichteren Isotop eines Elements definiert ist.
Der δ-Wert kann wesentlich genauer gemessen werden als das absolute Isotopenverhältnis einer Substanz. Er wird auf internationale Standards bezogen.

Der Isotopenfraktionierungsfaktor α zwischen zwei Phasen A und B ist gegeben durch

$$\alpha = \frac{R_A}{R_B} \quad \text{bzw.} \quad \frac{1000 + \delta_A}{1000 + \delta_B}.$$

Ist die Isotopenfraktionierung zwischen zwei Mineralen nicht sehr groß, gilt für die Differenz Δ zwischen zwei δ-Werten $\Delta = \delta_A - \delta_B \approx 1000 \ln \alpha$.
Da in der vorliegenden Arbeit z. T. große Isotopenfraktionierungen (> 10 °/oo) zwischen den Mineralen vorkommen, wird generell nicht Δ, sondern 1000 ln α angegeben.

2.3.3. Isotopengeothermometrie

Da die O-Isotopenfraktionierungen temperaturabhängig sind, können sie in vielen Fällen zur Geothermometrie verwendet werden.
Die Temperaturabhängigkeit der Fraktionierungsfaktoren kann bestimmt werden durch:

1. Isotopenaustauschversuche
2. theoretische Berechnung aus spektroskopischen Daten (Bestimmung von Verteilungsfunktionen)
3. Vergleich von Isotopenfraktionierungen mit Temperaturen, die aus petrologischen Daten abgeleitet wurden (besonders erfolgreich angewandt bei magmatischen Gesteinen)
4. Ableitung aus bereits bekannten Gleichgewichtskurven
5. Berechnung aus den verschiedenen Bindungsanteilen in den Mineralen (TAYLOR & EPSTEIN, 1962; WENNER & TAYLOR, 1971).

Man findet für viele Fraktionierungskurven, die die O-Isotopenverteilungen zwischen zwei Phasen angeben, einen linearen Zusammenhang zwischen 1000 ln α und $1 / T^2$ (T in K).
Die Kurven gehen für wasserfreie Phasen durch den Nullpunkt, bei OH-haltigen Mineralen oder in einem System Mineral - Wasser erhält man einen Achsenabschnitt oder auch einen Term proportional 1 / T.

Folgende Voraussetzungen müssen für die Isotopengeothermometrie gemacht werden:

1. Die Isotopenaustauschreaktionen müssen den Gleichgewichtszustand erreicht haben.
2. Die Temperaturabhängigkeit der Fraktionierungsfaktoren muß bekannt sein.
3. Das zu bestimmende thermische Ereignis darf nicht von retrograden Effekten überprägt worden sein.
4. Mindestens ein Mineralpaar muß ein Isotopengleichgewicht aufweisen.

Diese Bedingungen sind in der Natur jedoch nicht immer erfüllt.

Die Temperaturen, die man aus den $\delta^{18}O$-Werten zweier Minerale errechnet, sind diejenigen, bei denen die Minerale zuletzt in einem Isotopengleichgewicht standen. In Paragenesen von drei oder mehr Mineralen liefern die Fraktionierungen zwischen je zwei Mineralen konkordante Temperaturen, wenn alle Phasen miteinander im Isotopengleichgewicht standen.

Früher nahm man an, daß die Isotopentemperaturen in Metamorphiten die höchsten während der Metamorphose erreichten Temperaturen angeben. Die Isotopentemperaturen stimmen jedoch nur dann mit den aus anderen Daten (Festlegung von Isograden, Kationengeothermometern) ermittelten Metamorphosegraden überein, wenn sich alle mineralogischen und geochemischen Gleichgewichte bei derselben Temperatur einstellten und nachträglich - bei einer Aufheizung oder Abkühlung des Gesteins - nicht mehr veränderten. Dies ist aber meist nicht der Fall.

Die Metamorphosegrade kann man aus petrologischen Daten meist recht genau bestimmen. In vielen Fällen, besonders, wenn die Metamorphose einphasig verlief oder wenn die beteiligten Phasen leicht ein Isotopengleichgewicht einstellen, findet man Übereinstimmung zwischen der bei der Metamorphose erreichten Höchsttemperatur und der Isotopentemperatur.

Man findet aber häufig, daß die Isotopentemperaturen gegenüber den Höchsttemperaturen bei der Metamorphose zu niedrig sind.

Als mögliche Erklärung hierfür diskutierten BOTTINGA & JAVOY (1975) nur retrograde Effekte. In diesem Fall wären die berechneten Temperaturen eine Art Schließungstemperatur für den O-Isotopenaustausch.
Dieser einfachen Vorstellung stellten WENNER & TAYLOR (1971) die Ansicht gegenüber, daß eine bei der Bildung neuer Phasen (in ihrem Fall: in Serpentiniten) eingestellte Isotopenfraktionierung eine anschließende Aufheizung während der Metamorphose unverändert überstehen kann (s. 4.3.2.).
HOERNES & HOFFER (1979) konnten an Metamorphiten des Damara-Orogens nachweisen, daß die Minerale bei der Temperatur ein Gleichgewicht mit ihrer Umgebung einstellten, bei der sie gebildet wurden, und daß diese Fraktionierungen bei weiterem Aufheizen erhalten blieben.
Bei niedrigen Temperaturen sind die Isotopenaustauschreaktionen kinetisch stark gehemmt. Besonders die Sauerstoffatome sind sehr fest im Kristallgitter gebunden.

2.3.4. Verwendete Isotopenfraktionierungsfaktoren

Für die meisten $^{18}O/^{16}O$-Fraktionierungsfaktoren zwischen zwei Phasen gilt:

$$1000 \ln\alpha = A \cdot 10^6 / T^2 + B.$$

In Tabelle 1 sind die in dieser Arbeit benutzten Fraktionierungsfaktoren, die dieser Beziehung folgen, aufgeführt (alle Temperaturen in K).
Die Kurven 1 und 2 gelten außer für Serpentin auch für Chlorit (WENNER & TAYLOR, 1971).
Bei der Kurve Nr. 10 handelt es sich um drei verschiedene Versionen der Magnetit-H_2O-Kurve von ANDERSON et al. (1971), die a) von FRIEDMAN & O'NEIL (1977), b) von BOTTINGA & JAVOY (1973) und c) von DEINES (1977) angegeben wurden.
Für die Magnetit-H_2O-Kurve von BERTENRATH et al. (1973) wurde die Beziehung

$$1000 \ln\alpha = 8{,}34 \cdot 10^{-3} \cdot T - 9{,}89$$

verwendet.

Tabelle 1: Fraktionierungsfaktoren

Phasen		A	B	
Serpentin	- Magnetit	1,69	1,68	(1)
Serpentin	- H_2O	1,56	- 4,70	(2)
Olivin	- Magnetit	1,66		(3)
Klinopyroxen	- Magnetit	2,90		(4)
Orthopyroxen	- Magnetit	2,90		(5)
Pyroxen	- Olivin	1,24		(6)
Amphibol	- Magnetit	2,42	0,30	(7)
Granat	- Magnetit	2,69		(8)
Biotit	- Magnetit	1,88	0,60	(9)
Magnetit	- H_2O	- 1,47	- 3,70	(10 a)
Magnetit	- H_2O	- 1,81	- 3,41	(10 b)
Magnetit	- H_2O	- 1,60	- 3,61	(10 c)
Calcit	- H_2O	2,78	- 2,89	(11)
Olivin	- H_2O	0,19	- 3,70	(12)
Olivin	- H_2O	0,06	$- 2,71 \cdot 10^3 / T$	(13)
Orthopyroxen	- H_2O	1,43	- 3,70	(14)
Orthopyroxen	- H_2O	1,34	$- 2,71 \cdot 10^3 / T$	(15)
Amphibol	- H_2O	0,95	- 3,40	(16)
Tremolit	- H_2O	1,26	$- 2,71 \cdot 10^3 / T$	(17)
Chlorit	- H_2O	- 0,58	$- 2,71 \cdot 10^3 / T$	(18)

1, 2 : WENNER & TAYLOR (1971)
3, 4, 5, 6, 7, 8, 9: BOTTINGA & JAVOY (1975)
10 : ANDERSON et al. (1971)
11 : O'NEIL, CLAYTON & MAYEDA (1969)
12, 14, 16 : BOTTINGA & JAVOY (1975), kombiniert mit 10 a
13, 15, 17, 18 : SCHÜTZE (1980)

Die Magnetit-H_2O-Kurve für Sauerstoff von BECKER (1971) und die Serpentin-H_2O-Kurve für Wasserstoff von WENNER & TAYLOR (1973) wurden graphisch ausgewertet (s. Abb. 8 und 9).
Nach SAKAI & TSUTSUMI (1978) ist die D/H-Verteilung im System Serpentin-H_2O gegeben durch:
$1000 \ln\alpha = 2,75 \cdot 10^7 / T^2 - 7,69 \cdot 10^4 / T + 40,8.$

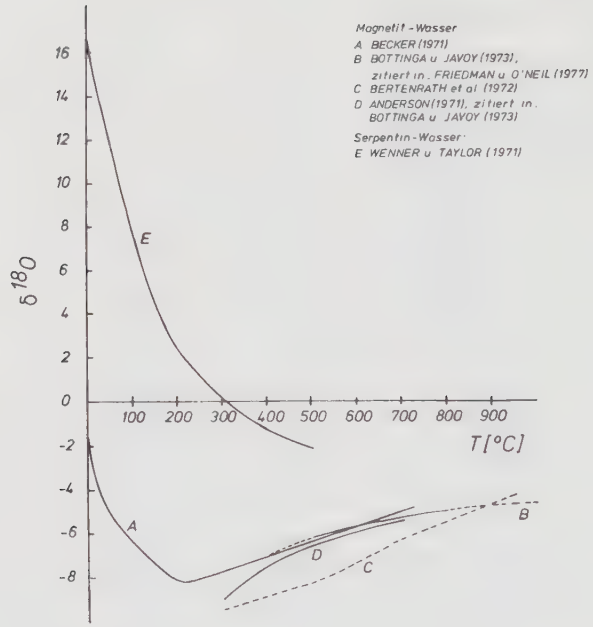


Abb. 8: Verschiedene Magnetit-H_2O-Kurven und die Serpentin-H_2O-Kurve von WENNER & TAYLOR für die Sauerstoffisotope

In den Fällen, in denen es noch keine Geothermometer gibt, wird versucht, aus bekannten Fraktionierungen neue Kurven abzuleiten. Wenn dies auch nicht möglich ist, werden hypothetische Fraktionierungskurven aus den Bindungsverhältnissen in den Mineralen abgeschätzt (WENNER & TAYLOR, 1971).

2.3.5. Die D/H-Fraktionierungskurven für das System Serpentin-Wasser

Für die Wasserstoffisotopenverteilung zwischen Serpentinmineralen und Wasser gibt es zwei Fraktionierungskurven: eine von WENNER & TAYLOR (1973) und eine von SAKAI & TSUTSUMI (1978) (s. Abb. 9).

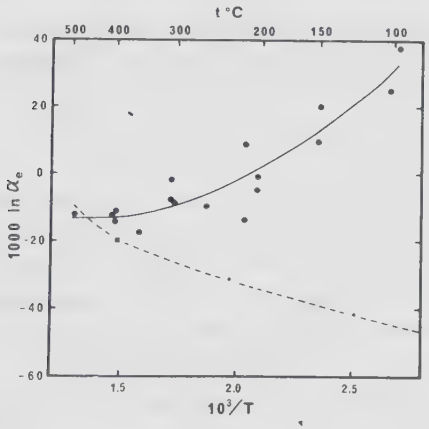


Abb. 9: D/H-Verteilungen im System Serpentin-Wasser (aus: SAKAI & TSUTSUMI, 1978). Durchgezogene Linie: Kurve SAKAI & TSUTSUMI, gestrichelte Linie: WENNER & TAYLOR (1973)

Die Kurve von WENNER & TAYLOR wurde von natürlichen Mineralen abgeleitet, von denen man die an der Bildung beteiligten Wässer und die dabei herrschenden Temperaturen als bekannt ansah. Diese Kurve stimmt in ihrem Trend mit den von SUZUOKI & EPSTEIN (1976) publizierten Mineral-Wasser-Kurven überein, weicht aber in ihrer Steigung von den Kurven dieser Autoren ab.

Die Kurve von SAKAI & TSUTSUMI beruht auf experimentell bestimmten Fraktionierungskurven. Sie schneidet diejenige von

WENNER & TAYLOR bei höheren Temperaturen (ca. 400 °C), verläuft aber bei tieferen Temperaturen entgegengesetzt.
SAKAI & TSUTSUMI stellten jedoch fest, daß die von ihnen ermittelten "Gleichgewichtsfraktionierungen" zwischen Serpentin und Wasser in der Natur nicht eingestellt werden. Sie führten dies darauf zurück, daß kinetische Effekte die Gleichgewichtseinstellung verhindern können. Sie stellten aber selbst die Frage, warum ein solches Isotopenungleichgewicht über geologische Zeiträume erhalten bleiben könne.

Die Kurve von WENNER & TAYLOR beschreibt offenbar die Verhältnisse in natürlichen Serpentinen besser (SHEPPARD, 1980).
Die Kurve ist jedoch nur provisorisch, und es kann noch nicht gesagt werden, ob sie tatsächlich die Gleichgewichtsfraktionierungen beschreibt.
Die Tatsache, daß sich die beiden Kurven bei höheren Temperaturen einander annähern, führt dazu, daß über die H-Isotopenzusammensetzung der mit Antigorit koexistierenden Wässer mit größerer Sicherheit Aussagen gemacht werden können als über die mit Lizardit oder Chrysotil koexistierenden.

2.4. Bisherige Isotopenuntersuchungen an Gesteinen der Alpen

In bisherigen Arbeiten über die Isotopenzusammensetzungen von Gesteinen des Tauernfensters (FRIEDRICHSEN et al., 1973; HOERNES & FRIEDRICHSEN, 1974; SCHOELL et al., 1975; FRIEDRICHSEN & MORTEANI, 1979; SATIR et al., 1980; SATIR & FRIEDRICHSEN, 1981),
der Ötztaler Alpen (HOERNES & FRIEDRICHSEN, 1978),
der helvetischen Decken (SCHIDLOWSKI et al., 1970),
der Zentralalpen (BLATTNER, 1972; HOEFS & FREY, 1976; HOERNES & FRIEDRICHSEN, 1980; ROMMEL, 1982)
und der Westalpen (VOGEL & GARLICK, 1970; FREY et al., 1976; DESMONS & O'NEIL, 1978)
konnte ein relativ konsistentes Bild entwickelt werden: Alte herzynische Gesteine (Gneise) waren von einer durchgreifenden Isotopenhomogenisierung erfaßt. Die $\delta^{18}O$-Werte von mag-

matischen und sedimentären Ausgangsgesteinen wurden einander angeglichen und liegen etwas höher, als für magmatische Gesteine typisch ist.
Bei der anschließenden alpinen Überprägung wurden die $\delta^{18}O$-Werte der Gesteine nicht mehr verändert, d. h., ein erneuter Isotopenaustausch mit einer fluiden Phase anderer Isotopenzusammensetzung fand nicht statt. Eine Wasserzufuhr zu den hochgradig metamorphen Gesteinen während der alpinen Metamorphose in größerem Ausmaß wird daher abgelehnt.
In Gebieten, in denen die alpine Überprägung schwach war, läßt sich überhaupt kein Einfluß auf die O-Isotopenverhältnisse der einzelnen Mineralphasen nachweisen (SATIR et al., 1980). Wenn es jedoch zu alpinen Mineralneubildungen kam, findet man meist Isotopenungleichgewichte zwischen den alten und neuen Phasen.
Mesozoische Gesteine der Alpen waren dagegen keiner derart umfassenden Isotopenhomogenisierung unterworfen. Ihre Isotopenwerte streuen daher viel stärker und sind gegenüber denen der Ausgangsgesteine wenig verändert. In diesen Gesteinen können Isotopenuntersuchungen benutzt werden, um auf das Ausgangsmaterial der Gesteine oder bestimmter Phasen zu schließen.

2.5. Bisherige Isotopenuntersuchungen an Ultramafititen und Serpentiniten

2.5.1. Primäre Ultramafitite

Sauerstoffisotopenverhältnisse primärer Mantelgesteine liegen in dem engen Streubereich von + 5,4 bis + 6,6 °/oo SMOW (HOEFS, 1973; TAYLOR in WYLLIE, 1967) und damit im selben Bereich wie die chondritischer Meteoriten. JAVOY (1978) fand in Hochtemperatur-Peridotiten $\delta^{18}O$-Werte von + 4,5 bis + 8 °/oo mit einem Häufigkeitsmaximum bei + 5,56 °/oo. SHEPPARD & EPSTEIN (1970) bestimmten die δD-Werte unveränderter Amphibole und Phlogopite zu - 58 $\pm$ 18 °/oo SMOW. Für juveniles Wasser nahmen sie δD = - 48 $\pm$ 20 °/oo an.

2.5.2. Serpentinite in Bereichen niedriggradiger Metamorphose

Die erste eingehende Untersuchung an Serpentiniten mit den Methoden der Isotopengeochemie war die Dissertation von WENNER (1971), deren Ergebnisse von WENNER & TAYLOR 1971, 1973 und 1974 veröffentlicht wurden.
Diese Autoren fanden, daß Serpentinite ozeanischer Vorkommen sich in ihren Isotopenverhältnissen von Serpentiniten in kontinentalen Ophiolithkomplexen meist deutlich unterscheiden. Ozeanische Lizardit-Chrysotil-Serpentinite haben im allgemeinen leichtere $\delta^{18}O$-Werte (+ 0,8 bis + 6,7 °/oo) als solche aus ophiolithischen Vorkommen (+ 2,1 bis 12,7 °/oo), dagegen schwerere δD-Werte (- 35 bis - 68 °/oo gegenüber - 80 bis - 149 °/oo, WENNER & TAYLOR, 1973).
Außerdem fanden WENNER & TAYLOR, daß Antigorit-Serpentinite meist etwas leichtere $\delta^{18}O$-Werte und deutlich schwerere δD-Werte haben als Lizardit-Chrysotil-Serpentinite.
Sie veröffentlichten ein Serpentin-Magnetit-Geothermometer (s. Tab. 1), das sie aus den Isotopenfraktionierungen zwischen Chlorit und Fe-Ti-Oxiden konstruierten, und eine Chlorit- (bzw. Serpentin-) Wasser-Kurve. Sie nahmen an, daß aufgrund der chemischen Ähnlichkeit von Chlorit und Serpentin keine Isotopenfraktionierung zwischen diesen Mineralen auftritt.
Anhand dieses Geothermometers ermittelten sie Serpentinisierungstemperaturen von rd. 85 bis 185 °C für Lizardit-Chrysotil-Serpentinite und Bildungstemperaturen für Antigorit-Serpentinite von etwa 220 bis 460 °C.
Es stellte sich sowohl in den Arbeiten von WENNER & TAYLOR als auch in der Arbeit von SAKAI & TSUTSUMI (1978) heraus, daß die Lizardit-Chrysotil-Serpentinite δD-Werte haben, die mit der Isotopenzusammensetzung der vadosen Wässer an den Orten ihres Vorkommens korreliert werden können. Eine derartige Abhängigkeit der δD-Werte von der geographischen Breite existiert bei Antigorit nicht.
Im Gegensatz zu den Antigorit-Serpentiniten, bei denen meist ein H-Isotopenaustausch nach der Bildung der Minerale ausgeschlossen werden kann, wird in der Literatur ein nachträglicher H-Isotopenaustausch für möglich gehalten.

Nach KIKUCHI (1970), der Brucit, Serpentin und Septechlorite untersuchte, hängt das Ausmaß eines derartigen Austauschs von der Größe der Oberfläche ab, so daß kleine Kristalle eher davon betroffen werden als größere. Da die Lizardit-Chrysotil-Serpentinite fast immer feinkörniger sind als Antigorit-Serpentinite, ist ein Korngrößeneffekt tatsächlich möglich.

WENNER & TAYLOR (1974) führten Isotopenaustauschversuche für Wasserstoff durch und wiesen nach, daß oberhalb 100 $^{\circ}$ C ein begrenzter Isotopenaustausch stattfinden kann.
WENNER & TAYLOR diskutierten auch die verschiedenen Typen von Wässern, die an der Bildung der Serpentinminerale beteiligt waren (s. 4.4.1.). Sie vertreten in ihren Arbeiten die Ansicht (die allerdings in der Publikation von 1974 bezüglich der D/H-Verhältnisse etwas eingeschränkt wird), daß die Isotopenwerte, die bei der Serpentinisierung eines ultramafischen Gesteins eingestellt werden, später nicht mehr verändert werden.
Weitere Isotopenuntersuchungen an ozeanischen Serpentiniten stammen von FRIEDRICHSEN & HOERNES (1978), an ozeanischen Peridotitknollen von KYSER & O'NEIL (1978) und an kontinentalen Ophiolithen von BARNES & O'NEIL (1969), BARNES et al. (1978) und MAGARITZ & TAYLOR (1974).

2.5.3. Ultramafische Metamorphite

Metamorphe Serpentinite aus den Appalachen wurden von WENNER & TAYLOR (1971) untersucht.
Vorausgesetzt, daß das von ihnen verwendete Geothermometer zutrifft, zeigt sich, daß Antigorit-Serpentinite in Bereichen der Disthen-Staurolithfazies nur Isotopentemperaturen von rd. 220 $^{\circ}$ C liefern, d. h., sie wurden nicht in gleichem Maße metamorph überprägt wie ihre Nebengesteine. Möglich wäre eine Isotopengleichgewichtseinstellung zwischen Serpentin und Magnetit zu Beginn oder Ende der Metamorphose. Die Autoren nahmen die erstere Möglichkeit als die wahrscheinlichere an.

IKIN & HARMON (1979) untersuchten Antigorit-Serpentinite aus Schottland, maßen aber keine O-Isotopenfraktionierungen, sondern leiteten durch Vergleich mit benachbarten Hornblendeschiefern Bildungstemperaturen für ihre Proben von 350 bis 500 $^{\circ}$ C ab.
Diese Temperaturen sind zwar gut denkbar, die Ergebnisse von WENNER & TAYLOR (1971) zeigen jedoch, daß ein solcher Analogieschluß nicht ohne weiteres gezogen werden darf.
In den Untersuchungen von IKIN & HARMON waren die Antigorit-Serpentinite sowohl bezüglich ihrer $\delta^{18}O$-Werte als auch ihrer δD-Werte deutlich schwerer als die Lizardit-Chrysotil-Serpentinite.

2.5.4. Karbonatfraktionen von Ophikarbonaten

SCHOELL et al. (1975) analysierten Karbonate des Ochsners (Dolomite mit $\delta^{18}O$ von + 7,1 bis + 9,5 $^{\circ}/_{oo}$ SMOW, $\delta^{13}C$ von - 2,3 bis - 5,1 $^{\circ}/_{oo}$ PDB und Magnesite mit $\delta^{18}O$ von + 7,8 bis + 8,7 $^{\circ}/_{oo}$, $\delta^{13}C$ von - 3,7 bis - 4,8) und des Totenkopfs (Dolomite mit $\delta^{18}O$ von + 7,3 bis + 7,8, $\delta^{13}C$ von - 5,2 bis - 7,3 $^{\circ}/_{oo}$) in den Tauern. Die Kristallisationstemperaturen werden von ihnen mit 500 - 600 $^{\circ}$ C angenommen.
Von HOERNES & FRIEDRICHSEN (1974) wurde der $\delta^{18}O$-Wert des Calcits aus einem Ophicalcit aus der Gegend des Reckners mit + 17,9 $^{\circ}/_{oo}$ angegeben.
SCHIDLOWSKI & STAHL (1971) publizierten Isotopenanalysen von Calcit aus Ophicalciten der Aroser Zone, der Platta-Decke und der Zone von Zermatt - Saas Fee ($\delta^{18}O$: + 10,5 bis + 23,6, $\delta^{13}C$: - 0,9 bis + 1,8 $^{\circ}/_{oo}$).
BAERTSCHI (1957) gibt die Isotopenwerte von Calcit aus einem mesozoischen Ophicalcit aus der Val Tasna (Unterengadiner Fenster, Graubünden) mit $\delta^{18}O$ = + 19,55 $^{\circ}/_{oo}$ und $\delta^{13}C$ = - 4,96 $^{\circ}/_{oo}$ an.

3. Experimentelle Methoden

3.1. Kartengrundlagen

Oft war es nicht möglich, genügend detaillierte geologische Karten zu benutzen, weil diese noch nicht aufgenommen oder erschienen sind. In diesen Fällen wurden Karten aus Dissertationen, Publikationen oder Exkursionsführern in Verbindung mit topographischen Karten im Maßstab 1 : 25 000 oder 1 : 50 000 verwendet.
Die Fundpunkte sind in der Literatur z. T. auch mit Schweizer Koordinaten angegeben. Diese wurden dann in die topographischen Karten eingetragen.

3.2. Probennahme

Die meisten Proben aus dem Tauernfenster wurden mir freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. S. Hoernes und Frau Prof. Dr. Ch. Miller zur Verfügung gestellt. Vier Proben wurden auf einer Tauernexkursion im Herbst 1977 genommen.
Die Proben aus der Schweiz und aus Norditalien wurden auf zwei Fahrten im Juni 1978 und August 1979 gesammelt. Einige Proben von der Alpe Arami wurden auf einer Alpenexkursion des Mineralogischen Institutes im September 1979 gefunden.
Es wurde darauf geachtet, von Ultramafititen möglichst aller Metamorphosegrade Proben zu erhalten. Aus zeitlichen Gründen wurden aber bei weitem nicht alle in der Literatur beschriebenen Vorkommen untersucht.

3.3. Petrographische Untersuchungen

Von fast allen untersuchten Proben wurden Dünnschliffe angefertigt und mikroskopisch untersucht. Die Dünnschliffbeschreibungen sind in Tabelle 11 im Anhang wiedergegeben.
Petrographische Untersuchungen sind sehr wichtig als Ergänzung zu den Isotopenanalysen. Nur auf diese Weise ist es möglich, die geochemischen Daten petrologisch sinnvoll zu interpretieren. Man muß vor den Isotopenanalysen die Paragenesen der Gesteine und die Beziehungen zwischen den Mineralen studieren. Unter dem Mikroskop können die verschiedenen Generationen

eines Minerals bestimmt und der Erhaltungszustand des Gesteins charakterisiert werden.
Zur Identifikation der Serpentinminerale ist die optische Untersuchung ebenso notwendig wie die röntgenographische Bestimmung.

3.4. Aufbereitungsmethoden

Ein Teil eines Handstücks wurde im Backenbrecher zerkleinert, durch Sieben in Korngrößenklassen aufgeteilt und die groben Bruchstücke in einer Achatmühle weiter zerkleinert.
Die Korngrößenfraktionen wurden gewaschen und im Trockenschrank bei 110 $^{\circ}$ C getrocknet.
Die Minerale wurden mit magnetischen Methoden (Handmagnet, Magnetscheider), mit Schwereflüssigkeiten und durch Auslese von Hand abgetrennt. Die Mineralfraktionen wurden optisch auf ihre Reinheit überprüft, die für Isotopenanalysen bei mindestens 95 % liegen sollte.
Magnetit wurde gewonnen, indem die magnetischen Partikel der feinsten Korngrößenklassen in einer Achatmühle oder Reibschale weiter gemahlen wurden und dann in einer Schale mit Aceton im Ultraschallbad aufgeschwemmt wurden. Gleichzeitig wurde ein Handmagnet in die Schale gehalten, an den sich die magnetischen Körner haften konnten. Diese Prozedur wurde oftmals wiederholt, bis sich unter dem Mikroskop keine Verunreinigungen mehr erkennen ließen. Trotzdem erwies es sich in vielen Fällen, daß der so konzentrierte Magnetit noch nicht sauber genug war (s. 3.8.).
Die untersuchten Serpentinfraktionen wurden dem unmagnetischen Anteil der Serpentinite entnommen, um Verunreinigungen durch Magnetit möglichst zu vermeiden.
Talk läßt sich zwar mit Wasser abflotieren, die so erhaltenen Anreicherungen enthielten aber zuviel Gesteinsstaub. Es erwies sich als günstiger, talkreiche Siebfraktionen über eine elektrostatisch geladene Glasplatte rieseln zu lassen und die anhaftenden Blättchen mit Oxalsäure zu kochen, um Verwitterungsprodukte zu entfernen.
Zusätzlich wurde die Reinheit der Präparate durch Röntgendiffraktometeraufnahmen überprüft.

3.5. Röntgenverfahren

Die Röntgenaufnahmen wurden auf einem Philips-Diffraktometer gemacht, meist unter folgenden Aufnahmebedingungen: Papiervorschub: 1 °/min, Zeitkonstante: 1, Zählrate: 1000 cps, Eintrittsblende vor der Probe: 4 °, Blende vor dem Detektor: 0,2 °.
Die Proben wurden in einen Probenhalter eingefüllt, um möglichst texturfreie Aufnahmen zu erhalten. In wenigen Fällen, in denen die Substanzmenge sehr gering war, wurden kleine Mengen auf einen Objektträger aufsedimentiert und bei den Diagrammen verstärkte Textureffekte hingenommen.
Bei den Röntgenaufnahmen wurde vor allem auf störende Reflexe geachtet, die von Verunreinigungen herrührten.
Für die Serpentinminerale dienten die Aufnahmen auch zur Identifikation der Modifikationen (s. 3.6.).
Die Röntgendiagramme der anderen Minerale wurden nach Angaben in der ASTM-Kartei ausgewertet.

3.6. Bestimmung der Serpentinmodifikationen

In zahlreichen Arbeiten wurden Beschreibungen von Serpentiniten gegeben. Es sei hier auf die Arbeiten von HOCHSTETTER (1965), AUMENTO (1970) und PRICHARD (1979) verwiesen, in denen man weitere Literatur über Petrologie und Kristallographie der verschiedenen Serpentinmodifikationen findet.
Die unterschiedlichen strukturellen Ausbildungen der Serpentine (z. B. Maschenserpentin, Bastit, Gitterserpentin etc.) wurden von DEER, HOWIE & ZUSSMAN (1962), PAGE & COLEMAN (1967), WENNER (1971) u. a. beschrieben.
Nach WICKS & WHITTAKER (1975) kann man folgende Serpentinmodifikationen unterscheiden:

1. verschiedene Polytypien von Lizardit mit ebenen Strukturen
2. Orthochrysotil (o'rhomb.) und Klinochrysotil (mkl) als Polytypien einer zylindrischen Struktur (Röllchenbildung) mit der x-Achse parallel zur Faserachse
3. Parachrysotil mit der y-Achse parallel zur Faserachse
4. Antigorit mit einer Wellenstruktur (KUNZE, 1961), die dazu

führt, daß die chemische Zusammensetzung des Antigorits von der Idealformel der Serpentine etwas abweichen kann (s. 2.2.2.1.). Daher wird Antigorit nicht als echtes Polymorph angesehen.

Die verschiedenen Phasen wurden durch die Kombination optischer und röntgenographischer Methoden identifiziert.
Zur optischen Unterscheidung wurden Kriterien von TRÖGER (1969 und 1971), DIETRICH (1972) und HOCHSTETTER (1965) herangezogen. Es wurden nur die Strukturen und der Charakter der Elongation verwendet, da andere Eigenschaften wie z. B. Lichtbrechung und optischer Achsenwinkel wegen der geringen Korngröße nicht zu bestimmen waren (und oft nur wenig differieren).

a) Antigorit
Antigorit bietet die wenigsten Schwierigkeiten bei der Identifikation. Im Dünnschliff beobachtet man meist das charakteristische, oft grobkristalline Gittergefüge. In geschieferten Gesteinen sind die Kristalle mehr oder weniger parallel eingeregelt.
Die Röntgendiagramme enthalten mehr Peaks als die Aufnahmen von Lizardit und Chrysotil. Sie wurden nach ASTM 21-963 indiziert. Schwankungen bei der Größe der d-Werte (besonders stark beim 001-Reflex) gegenüber den Angaben in der Literatur kommen vor.

b) Lizardit und Chrysotil
Serpentinite in niedriggradig metamorphen Gebieten bestehen meist aus Lizardit und Klinochrysotil. Man findet die bekannten Maschenstrukturen und Bastitpseudomorphosen. Rahmen und Inneres einer Masche werden von TRÖGER (1969) als aus Chrysotil bestehend beschrieben, nach HOCHSTETTER (1965) und PRICHARD (1979) handelt es sich aber fast immer um Lizardit, daneben kann noch Klinochrysotil auftreten.
Die Röntgendiagramme der Chrysotilmodifikationen und des Lizardits sind einander sehr ähnlich. Es kommt daher bei der Auswertung der Aufnahmen weniger auf die Größe der d-Werte als vielmehr auf die relativen Intensitäten der Peaks an (AUMENTO, 1970).

Zur Unterscheidung von Lizardit und Orthochrysotil (beide rhombisch) dienen die Intensitäten der 20l-Reflexe (WHITTAKER & ZUSSMAN, 1956). Lizardit hat in c-Richtung eine Gitterkonstante von 7,3 Å, wird aber auch als Orthozelle mit c = 14,6 Å dargestellt, um Vergleiche mit Chrysotil direkt zu ermöglichen. Daher sollten bei Lizardit keine Reflexe mit l = 2n + 1 auftreten, während Orthochrysotil theoretisch keine Peaks mit l = 2n liefert.
(Parachrysotil ist ziemlich selten und wurde in dieser Untersuchung nicht gefunden, daher wird er hier übergangen.)

c) Deweylit
Deweylit bildet sich bei sehr niedrigen Temperaturen (nach WENNER & TAYLOR (1973) bei ca. 20 - 30 °C).
Das Mineral hat eine antigoritähnliche Wellenstruktur, ist aber sehr schlecht kristallisiert. In Röntgenaufnahmen unterscheidet es sich von den Serpentinmineralen durch diffusere Reflexe. Viele Peaks, insbesondere die 20l-Reflexe, fehlen ganz. Zwischenschichtwasser kann zur Aufweitung der 00l-Reflexe führen (LAPHAM, 1961).

3.7. Isotopenanalysen

3.7.1. Sauerstoff

Sauerstoffisotopenanalysen an Silikaten und Magnetit wurden nach der Methode von CLAYTON & MAYEDA (1963) durchgeführt. Je nach der Sauerstoffausbeute der einzelnen Minerale wurden zwischen 10 und 30 mg Probenmenge eingewogen und über Nacht mit BrF_5 umgesetzt. Die erforderlichen Reaktionstemperaturen lagen bei allen untersuchten Mineralen bei über 600 °C. Bei Olivin und Granat, die sehr schwer und nicht vollständig reagieren, waren Temperaturen nahe 700 °C notwendig.
Normalerweise muß man damit rechnen, daß bei nicht quantitativen Umsätzen eine Isotopenfraktionierung eintritt und das freigesetzte Gas eine andere Isotopenzusammensetzung hat als das Mineral. TAYLOR (1959, zitiert in: WENNER (1971)) und

KYSER et al. (1981) konnten jedoch zeigen, daß bei unvollständigen Umsätzen des Olivins keine Isotopenfraktionierung eintritt, d. h., auch schlechte Ausbeuten liefern brauchbare $\delta^{18}O$-Werte (dies gilt nur für Inselsilikate).
Im Gegensatz zu den von WENNER (1971) beschriebenen Reaktionen mit F_2, bei denen er bei niedrigen Temperaturen Sauerstoff selektiv aus Serpentin gewinnen konnte, ohne daß dabei eine deutliche Kontamination durch Sauerstoff aus Olivin, Pyroxen oder Magnetit eintrat, mußte in der vorliegenden Arbeit Serpentin möglichst rein abgetrennt werden. Es zeigte sich nämlich, daß Serpentin erst oberhalb 600 $^{\circ}$ C quantitativ mit BrF_5 umgesetzt wird. Bei diesen Temperaturen reagieren Pyroxene und Magnetit ebenfalls. Dies führt zu einer Verfälschung der $\delta^{18}O$-Werte.
Der freigesetzte Sauerstoff wurde an einem auf ca. 800 $^{\circ}$ C erhitzten Kohlestab verbrannt und als CO_2 im Massenspektrometer gemessen.
CO_2 aus Karbonaten wurde durch Reaktion mit wasserfreier H_3PO_4 gewonnen (Methode von McCREA, 1950). Die Reaktionsbedingungen waren: mindestens eine Stunde Reaktionszeit bei 25 $^{\circ}$ C für Calcit, mindestens ein Tag bei 25 $^{\circ}$ C für Dolomit, und ein Magnesit reagierte drei Wochen bei 50 $^{\circ}$ C.
Da bei dieser Methode nur zwei Drittel des Sauerstoffs aus den Mineralen freigesetzt werden, muß man die Isotopenfraktionierung zwischen dem Sauerstoff des entstehenden CO_2 und dem der festen Phase berücksichtigen. Die hier benutzten Fraktionierungen sind: $1000 \ln\alpha = 10{,}20$ für Calcit, 11,03 für Dolomit (SHARMA & CLAYTON, 1965) und 11,53 für Magnesit (PERRY & TAN, 1972).

3.7.2. Wasserstoff

Wasserstoffisotopenanalysen wurden nach der Methode von CRAIG (1961) und GODFREY (1962) durchgeführt.
Die OH-haltigen Minerale wurden in Probengefäße aus Molybdänfolie eingewogen und einige Stunden bei 150 $^{\circ}$ C ausgeheizt. Anschließend wurden sie induktiv auf ca. 1400 $^{\circ}$ C erhitzt, wobei H_2, H_2O und eventuell auch Spuren anderer Gase frei

wurden. H_2 wurde in den meisten Umsätzen über erhitztes CuO geleitet und zu H_2O oxidiert. Dann wurde es zusammen mit den anderen Gasen in einer Kühlfalle bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs eingefroren. Anschließend wurde das Gemisch mit einer Aceton-Trockeneismischung aufgetaut, und die kontaminierenden Gase wurden abgepumpt.
Das H_2O wurde dann an 800 °C heißem Uran reduziert, in Probengefäßen mit Aktivkohle eingefroren und anschließend im Massenspektrometer gemessen.

3.7.3. Messungen im Massenspektrometer

Bei den Massenspekrometern handelte es sich um einfachfokussierende Geräte mit einem Radius von 15 cm und einem Ablenkwinkel von 60 °, in denen abwechselnd Probe und Standard gemessen wurden. Dieser Typ wurde von NIER (1947) entwickelt und von McKINNEY et al. (1950) modifiziert.
Sowohl bei den Sauerstoff- als auch bei den Wasserstoffanalysen wurden in der Regel Doppelmessungen durchgeführt, in einigen Fällen reichten die Substanzmengen dazu jedoch nicht aus. Die erforderliche Übereinstimmung zwischen zwei Messungen war 0,2 °/oo bei Sauerstoff und 2 bis 3 °/oo bei Wasserstoff. Die δD-Werte des Wasserstoffs wurden auf ganze Promill aufgerundet.
An CO_2 aus Karbonaten wurde außer Sauerstoff auch das $^{13}C/^{12}C$-Verhältnis gemessen.

3.7.4. Standards

Da relative Abweichungen in der Isotopenzusammensetzung zwischen verschiedenen Gasen viel genauer gemessen werden können als die absoluten Verhältnisse, mißt man die Proben gegen einen Standard.
Internationaler Isotopenstandard für Sauerstoff und Wasserstoff ist SMOW (Standard Mean Ocean Water), für den $\delta^{18}O = 0$ °/oo und $\delta D = 0$ °/oo definiert sind.
Internationaler Standard für die Kohlenstoffisotope ist der PDB-Standard ($\delta^{13}C = 0$ °/oo).

Auf diese beiden Standards sind alle in dieser Arbeit angegebenen Isotopenverhältnisse bezogen.
Tatsächlich mißt man im Labor gegen einen geeigneten Arbeitsstandard. Für die Sauerstoff- und Kohlenstoffisotope wurde Calcit aus einem Karbonatit vom Kaiserstuhl verwendet. Das CO_2 aus diesem Calcit hat ein $\delta^{18}O$ von + 17,25 °/oo SMOW und ein $\delta^{13}C$ von + 5,95 °/oo PDB.
Wasserstoff wird in Form von H_2-Gas gegen einen Arbeitsstandard von bidestilliertem Wasser gemessen. Die Abweichung von SMOW beträgt - 93,1 °/oo.

3.8. Bestimmung der Verunreinigungen in den Magnetitpräparaten

Trotz großer Mühe bei der Separation gelang es in vielen Fällen nicht, reinen Magnetit aus den Serpentiniten abzutrennen. Dies erwies sich als besonders schwierig bei den Lizardit-Chrysotil-Serpentiniten. Magnetitpräparate aus Antigorit-Serpentiniten waren bedeutend weniger verunreinigt.
Magnetit bildet sich zum größten Teil aus dem bei der Serpentinisierung von Olivin und Pyroxen freigesetzten Eisen. Dieser Magnetit ist sehr feinkörnig und zum großen Teil feindispers in den Serpentiniten enthalten, so daß die Verwachsungen von Magnetit und Serpentin mit physikalischen Methoden nur sehr schwer zu trennen sind. Die Feinkörnigkeit führt zudem zu einem sehr hohen Verhältnis von verunreinigter Oberfläche zum Volumen des Magnetitkristalls. Magnetit in Antigorit-Serpentiniten ist dagegen weitgehend rekristallisiert, die einzelnen Körner sind größer und besser abzutrennen.
Die Verunreinigungen sind weder im Streupräparat unter dem Mikroskop zu erkennen, noch kann ihre Menge - wegen des hohen Massenschwächungskoeffizienten von Magnetit - genügend genau aus den Röntgendiagrammen bestimmt werden.
Man muß daher die Menge der Verunreinigungen auf andere Weise ermitteln.
WENNER (1971), der das gleiche Problem hatte, baute seine Apparatur so um, daß er zu jedem Magnetitumsatz mit Fluor

die Ausbeute an SiF_4, die er als von den Serpentinmineralen stammend ansah, sofort messen konnte und bei bekanntem $\delta^{18}O$ des Serpentins den δ-Wert des Magnetit korrigieren konnte.

In dieser Arbeit wurde versucht, die Serpentinverunreinigungen aus den Sauerstoffüberschüssen bei den Magnetitumsätzen, die z. T. erheblich waren, auszurechnen. Serpentin setzt 1,882 mal mehr Sauerstoff frei als Magnetit.
Diese Methode enthält mehrere Fehlermöglichkeiten:

1. Bei unvollständiger Reaktion des Magnetits mit BrF_5 errechnet man zu niedrige Serpentingehalte. Die Reaktionstemperaturen bei den Umsätzen wurden aber immer so hoch gewählt, daß dieser Fehler vermieden worden sein sollte.
2. Wenn die Zusammensetzung der Minerale von ihrer Idealformel abweicht, stimmt der benutzte Faktor 1,882 nicht mehr.
3. Fehler durch Eich- und Ableseungenauigkeiten können eine Rolle spielen. Diese Fehler dürften für die Umsätze an der zuerst benutzten Apparatur gering sein (ca. 1 %).

Später wurde an einer anderen Apparatur gearbeitet, bei der die Eichung des Manometers Schwierigkeiten bereitete. Daher wurden die Verunreinigungen der an dieser Apparatur umgesetzten Magnetite chemisch bestimmt, und zwar wurde der SiO_2-Gehalt der Präparate gravimetrisch bestimmt.
Die SiO_2-Bestimmung wurde durchgeführt, indem eine abgewogene Menge des Präparats mit Na_2CO_3 geschmolzen wurde. Meist entstand aber selbst bei Reaktionszeiten von 45 min keine homogene Schmelze. Ein Versuch, als Flußmittel zusätzlich Na-Nitrat hinzuzufügen, verbesserte das Verhalten beim Schmelzen nicht. Es wurde aber angenommen, daß der Serpentin von der Sodaschmelze aufgeschlossen wurde, obwohl der Magnetit nicht vollständig reagierte.
Anschließend wurde das entstandene Na-Silikat mit HCl wasserunlöslich gemacht, die Rohkieselsäure abfiltriert (hierbei blieben im Filter meist noch andere Rückstände zurück) und das geglühte Filtrat mit HF abgeraucht.
Die SiO_2-Gehalte waren auf $\pm$ 2 Gew.-% reproduzierbar. Hier spielten Ungenauigkeiten bei der Wägung eine Rolle, zudem wurden meist nur geringe Mengen des Magnetitkonzentrats ein-

gewogen, da die Substanzmenge begrenzt war (200 mg, manchmal noch weniger). Es wurde angenommen, daß die Serpentinminerale durchschnittlich 40 Gew.-% SiO_2 enthalten.
In zwei Fällen wurden die chemisch bestimmten Serpentingehalte mit den aus den Ausbeuten errechneten verglichen:

	1. Analyse	2. Analyse	Mittelwert	berechnet
S 10	21,00 %	23,23 %	22,12 %	25,5 %
S 33	35,75 %	41,33 %	38,54 %	40,25 %

Dies zeigt, daß die beiden Methoden bis auf 2 - 3 % übereinstimmende Ergebnisse liefern, auf die aufwendige Bestimmung des Serpentingehaltes aller Magnetitpräparate wurde daher verzichtet.
Die Notwendigkeit einer Korrektur der $\delta^{18}O$-Werte von Magnetit wird aus den oben aufgeführten Zahlen klar: Die Verunreinigungen, die teilweise 40 % erreichen, verfälschen die δ-Werte erheblich, z. T. bis zu 4 $^{o}/_{oo}$.
Die Korrektur wurde nach der Formel

$$\delta^{18}O_{Magn._{korr.}} = \delta^{18}O_{Magn._{gem.}} - \Delta_{gem.} \cdot \text{Gehalt Serp.} \cdot 1{,}882$$

berechnet.
Ein Fehler von $\pm$ 3 % bei der Bestimmung der Serpentingehalte der Präparate macht sich im korrigierten $\delta^{18}O$-Wert der Magnetite auch bei großen Verunreinigungen erst in der 2. Stelle nach dem Komma bemerkbar, ist also vernachlässigbar.
Diese Korrekturen haben einen großen Einfluß auf die Gleichgewichtstemperaturen, die nach dem Isotopengeothermometer von WENNER & TAYLOR (1971) berechnet werden. Die korrigierten Isotopenfraktionierungen führen zu wesentlich niedrigeren Temperaturen. In den Tabellen werden nur die korrigierten Werte angegeben.
Eine weitere mögliche Fehlerquelle liegt in Beimengungen von Chromspinell zum Magnetit. Von DIETRICH (1972) und PETERS (1963) wurden Relikte von primärem Chromspinell beschrieben, die randlich von neugebildetem Magnetit pseudomorphisiert werden. Da Spinell und Magnetit kontinuierlich ineinander

übergehen, lassen sie sich bei der Separation nicht voneinander trennen.
Da der primäre Chromspinell einen $\delta^{18}O$-Wert von ca. + 3 °/oo hat (WENNER & TAYLOR, 1971), kann der $\delta^{18}O$-Wert des Magnetits hierdurch zu höheren δ-Werten hin verschoben werden.
Um die Größe dieser Verschiebung abzuschätzen, wurden von Frau A. Schneck freundlicherweise zwei Magnetitproben mit der AAS-Methode auf ihre Cr-, Al- und Mg-Gehalte hin untersucht:

	Al_2O_3	Cr_2O_3	MgO
S 10	0,015 Gew.-%	0,056 Gew.-%	0,051 Gew.-%
S 33	0,006 "	0,034 "	0,053 "

Die hier angegebenen Analysen sprechen dafür, daß die Beimengungen von Chromspinell 0,1 Gew.-% nicht überschreiten, so daß ihr Einfluß auf die δ-Werte innerhalb der Meßgenauigkeit liegt und vernachlässigt werden kann. Es wird angenommen, daß der Cr-Spinellgehalt der anderen Magnetitpräparate auch nicht wesentlich höher liegt als in den beiden untersuchten Proben.

3.9. Mikrosondenanalysen

Chemische Analysen von Klinopyroxenen und Serpentinen wurden an speziell für die Mikrosonde hergestellten Dünnschliffen durchgeführt.
Vor der Analyse wurden die Dünnschliffe (deren Dicke wie bei normalen Dünnschliffen ca. 30 µm betrug) mikroskopisch untersucht, die in Frage kommenden Bereiche mit einem Diamanten markiert und die Schliffe anschließend mit Graphit bedampft. Die Lage der Markierungen wurde auf einer Übersichtsskizze eingetragen. Diese einfache Methode gestattete ein leichtes Auffinden der zu untersuchenden Minerale.
Die größten Schwierigkeiten bereiteten die Analysen von Si und Mg. Viele Analysen wurden verworfen, weil die Menge des Si und die der übrigen Kationen nicht in dem stöchiometrischen Verhältnis stand, das durch die Mineralformel vorgegeben war.

Eine weitere Schwierigkeit lag in der Wahl der Standards. Verwendet wurden natürliche Minerale bekannter Zusammensetzung, von denen einige jedoch innerhalb eines Korns lokale Schwankungen in der Zusammensetzung zeigten.
Die Standards sollten der zu analysierenden Probe chemisch möglichst ähnlich sein, weil größere Abweichungen der Intensität zwischen der Strahlung der Probe und der des Standards zu Ungenauigkeiten führen.
Die Intensitäten wurden auf Totzeit des Detektors, Drift des Peaks und Untergrundstrahlung korrigiert. Ferner wurden die Analysen mit einem Rechenprogramm auf die Effekte von Absorption, Atomzahl und Fluoreszenz korrigiert.
Anschließend wurden die Analysen mit dem Programm CMSF von H. Mielke auf Strukturformeln umgerechnet. Basis der Berechnung ist die Zahl der Sauerstoffatome pro Formeleinheit, bezogen auf die wasserfreie Strukturformel.
Die erhaltenen Analysen weisen bei den Serpentinen keine Summen von 100 % auf, da H_2O mit der Mikrosonde nicht gemessen werden kann. Daher wurden 14 % H_2O hinzugezählt. Nach DIETRICH (1972) und DEER, HOWIE & ZUSSMAN (1962) ist dies die durchschnittliche Wassermenge bei Serpentinen.
Die Fe-Gehalte werden als Gesamteisen wiedergegeben. Da in den verwendeten Standards neben Fe^{2+} auch Fe^{3+} enthalten war, sind die angegebenen Werte etwas zu hoch. Da die Fehler jedoch unbedeutend sind - nur ca. 0,2 Gew.-% bei 10 % FeO -, wurde auf eine Korrektur verzichtet. Die so entstandenen Fehler liegen innerhalb der Meßgenauigkeit der Analysen.

4. Ergebnisse und Diskussion

Im Anhang findet man in Tabelle 10 eine Liste der Proben mit ihren Fundpunkten und in Tabelle 11 die Dünnschliffbeschreibungen der einzelnen Proben sowie die röntgenographischen Bestimmungen der Serpentinmodifikationen.
Tabelle 12 enthält die gemessenen $\delta^{18}O$- und δD-Werte der einzelnen Minerale sowie die Temperaturen, die man aus den Isotopenfraktionierungen ausrechnet.

4.1. Die Isotopenwerte der verschiedenen Vorkommen

4.1.1. Die Isotopendaten der Proben aus den Zentralalpen

4.1.1.1.1. Die $\delta^{18}O$-Werte der Serpentinite von der Totalp

Die Sauerstoffisotopenwerte der Serpentinminerale von der Totalp liegen in dem engen Bereich von + 5,3 bis + 8,2 °/oo. Sieht man von den beiden schwersten Proben ab, so streuen die $\delta^{18}O$-Werte der Serpentine nur zwischen + 5,3 und + 6,7 °/oo und liegen damit im Bereich primärer Ultramafitite. Bei den beiden Ausnahmen handelt es sich um eine Kluftfüllung (213 b) und um Serpentin aus einem Ophicalcit (211).
Es ist bemerkenswert, daß einige Proben (S 8, S 10, S 11 und 220) fast übereinstimmende Isotopenwerte haben (+ 5,95 bis + 6,65 °/oo), obwohl man im Dünnschliff immer verschiedene Stadien der Serpentinisierung feststellen kann. Die verschiedenen Serpentingenerationen (z. B. Ränder und Innenfelder von Maschen, dünne Äderchen, Bastitpseudomorphosen nach Pyroxen) können nicht getrennt auf ihre Isotopenzusammensetzung hin untersucht werden. Entweder sind die verschiedenen Generationen unter konstanten Bedingungen gebildet worden, oder aber die verschiedenen Stadien liefern die gleichen Durchschnittswerte.
Die relativ schweren $\delta^{18}O$-Werte sind typisch für Lizardit-Chrysotil-Serpentinite aus kontinentalen Ophiolithkomplexen (WENNER & TAYLOR, 1973).
Die Bildungstemperaturen, die man aus den Serpentin-Magnetit-Fraktionierungen dieser Proben ausrechnet, liegen im Intervall von 187 bis 236 °C und damit höher als die von WENNER & TAYLOR (1971) für kontinentale Lizardit-Chrysotil-Serpentinite angegebenen Isotopentemperaturen von 85 bis 115 °C, maximal 185 °C.
Die alpine Metamorphose wird im Bereich der Totalp in die Prehnit-Pumpellyit-Fazies eingeordnet. Für diese sind nach KUBLER et al. (1974) mindestens 240 °C, nach FREY (1970) zwischen 260 und 300 °C anzusetzen. Schon in diesem niedriggradig metamorphen Gebiet liegen die Isotopentemperaturen unter den Temperaturen, die während der Metamorphose erreicht wurden.

Die analysierten Pyroxene (zwei Klinopyroxene, ein Orthopyroxen) haben die für Mantelminerale charakteristischen $\delta^{18}O$-Werte von + 5,5 bis + 6,0 °/oo. Diese von der Serpentinisierung noch nicht erfaßten Minerale haben keinen Isotopenaustausch (etwa durch Diffusion) erfahren.
Calcit der Probe 211 hat mit + 16,0 °/oo ein leichteres Isotopenverhältnis als marine Karbonate (s. 4.2.7.). Da er vermutlich marin-sedimentärer Entstehung ist, wurde sein O-Isotopenwert offensichtlich schon durch Diffusion oder Umkristallisation verändert.

4.1.1.1.2. Die δD-Werte der Serpentinite von der Totalp

Fast alle Serpentine von der Totalp haben sehr leichte δD-Werte (zwischen - 119 und - 143 °/oo).
So leichte Werte findet man häufig in Lizardit-Chrysotil-Serpentiniten aus kontinentalen Vorkommen, bei denen WENNER & TAYLOR (1974) vielfach einen klaren Zusammenhang zwischen der geographischen Breite der Lage der Vorkommen und der Zusammensetzung heutiger meteorischer Wässer nachweisen konnten (s. 2.5.2. und 4.2.9.2.). Für die Totalp, die bei rd. 46 ° 50 ' liegt, könnte man δD-Werte von etwa - 130 °/oo erwarten. Ähnliche Werte wurden tatsächlich gemessen.
Die Proben 211 und 213 b, deren $\delta^{18}O$-Werte sich von denen der übrigen Proben unterscheiden, weichen auch in ihren H-Isotopenverhältnissen von den anderen Proben ab, und zwar sind sie deutlich schwerer (- 47 bzw. - 76 °/oo).
WENNER & TAYLOR (1974) konnten nicht sicher entscheiden, ob die δD-Werte der Lizardit-Chrysotil-Serpentinite bei der Serpentinisierung entstanden oder durch eine spätere Überprägung, hielten die erstere Möglichkeit aber für wahrscheinlicher (s. 4.2.9.2.).

4.1.1.2.1. Die $\delta^{18}O$-Werte im Profil Oberhalbstein - Oberengadin

In diesem Gebiet zwischen Tiefencastel im Norden und dem Piz Corvatsch im Süden streuen die $\delta^{18}O$-Werte der Serpentine stärker als auf der Totalp (von + 4,35 bis + 12,55 °/oo). Ohne die schwerste (S 80) und die leichteste Probe (S 52) reicht die Streubreite aber nur von + 5,15 bis + 8,0 °/oo, d. h., die Werte liegen recht dicht bei denen primärer Ultramafitite. Im Durchschnitt findet man etwas höhere Werte als auf der Totalp. Gleichzeitig sind die Pyroxene in den Gesteinen stärker serpentinisiert.

Für die meisten Proben ergibt sich der Zusammenhang, daß die Proben mit den höheren Serpentin-Magnetit-Isotopentemperaturen niedrigere $\delta^{18}O$-Werte haben. Allerdings sind diese Isotopentemperaturen nicht mit einer Nord-Süd-Abfolge korreliert, obwohl man dies wegen der nach Süden zunehmenden Regionalmetamorphose vermuten könnte (s. Abb. 11).

Es ist möglich, daß hierbei die Tektonik der Oberhalbsteiner Decken und Schuppen eine Rolle spielt. Zwar fanden WENK & KELLER (1969), daß die Isograden der lepontinischen Regionalmetamorphose unabhängig von den Deckengrenzen verlaufen, für die Oberhalbsteiner Ophiolithe trifft das aber nicht unbedingt zu, da sich die alpine Regionalmetamorphose laut DIETRICH (1972) in diesen Gesteinen nur sehr begrenzt ausgewirkt hat.

Nach DIETRICH (1972) gehören die Serpentinite im Süden des Oberhalbsteins zur Forcellina-Schuppe, die während der eoalpinen Phase höher metamorph wurde als die Unteren und Oberen Platta-Schuppen (s. 2.1.1.2.). Dies bedeutet, daß der Metamorphosegrad der Serpentinite an die tektonischen Einheiten gebunden sein kann.

Der Serpentin der Probe S 80 hat mit + 12,55 °/oo den schwersten $\delta^{18}O$-Wert, der im Bereich der Zentralalpen gefunden wurde. Die Isotopentemperatur dieser Probe (55 ° C) ist außergewöhnlich niedrig.

Das Vorkommen Tgant Ladrung (Vorkommen Nr. 1 bei DIETRICH, 1972) südlich von Tiefencastel, dem die Probe entnommen ist, ist stark zerschert, und der Serpentinit bildet plattige

Scherben. Hier ist also ein deutlicher Einfluß der Verwitterung zu erwarten.
WENNER & TAYLOR (1973) beschrieben Deweylite, die durch schwere $\delta^{18}O$-Werte, extrem niedrige Isotopentemperaturen sowie eine spezielle Beziehung zwischen ihren $\delta^{18}O$- und δD-Werten gekennzeichnet sind (die von ihnen postulierte "Deweylite-line"). Die Isotopenzusammensetzung dieser Probe liegt tatsächlich nahe dieser "Deweylite-line".
Das Röntgendiagramm dieser Probe wies aber weder die diffuse Verbreiterung der Peaks, die für Deweylit charakteristisch ist, auf, noch fehlten die 201-Reflexe (s. 3.6.). Statt dessen konnten die Reflexe als die eines Gemischs von Lizardit, Klinochrysotil und Orthochrysotil identifiziert werden.
Bei der Probe S 52, die einen für Maschenserpentine außergewöhnlich leichten $\delta^{18}O$- Wert (und einen schweren δD-Wert) hat, läßt sich im Dünnschliff schon eine beginnende Umwandlung in Antigorit beobachten. Diese Umwandlung war anscheinend so durchgreifend, daß die ursprünglichen δ-Werte nicht mehr erhalten sind, obwohl Maschenstrukturen neben Antigorit noch zu sehen sind.
Der Antigorit der Probe S 71 (eines Ophicalcits) unterscheidet sich zwar nicht in seinem $\delta^{18}O$-Wert (+ 6,0 °/oo), wohl aber in seiner Isotopentemperatur (291 ° C) von den Maschenserpentiniten der Gegend. Diese Probe wurde rd. 1 km südlich der von DIETRICH & PETERS (1971) beschriebenen Grenze zwischen den Lizardit-Chrysotil-Serpentiniten im Norden und den Antigorit-Serpentiniten im Süden gefunden.
Der Calcit dieser Probe hat eine leichtere O-Isotopenzusammensetzung (+ 11,6 °/oo) als der der Probe 211 von der Totalp. Dies deutet auf einen O-Isotopenaustausch dieses wohl marin gebildeten Calcits bei erhöhten Temperaturen hin (s. 4.2.7.).

Die Isotopenwerte der Magnetite streuen von - 6,2 bis - 1,0 °/oo und sind damit im Durchschnitt um ca. 0,5 °/oo schwerer als die der Totalp, die von - 7,7 bis - 1,6 °/oo reichen.
Die im Oberhalbstein vorkommenden Klinopyroxene haben $\delta^{18}O$-Werte von + 5,1 bis + 6,3 °/oo, wie es für reliktische Pyroxene normal ist.

4.1.1.2.2. Die δD-Werte im Profil Oberhalbstein - Oberengadin

Die δD-Werte sind im Oberhalbstein durchschnittlich schwerer als auf der Totalp. Sie reichen von - 120 (S 66) bis - 33 °/oo (S 71).
Der Einfluß meteorischer Wässer war hier zwar ebenfalls erheblich (s. 4.2.9.2.), im Gegensatz zu den Serpentiniten der Totalp findet man aber hier in den Lizardit-Chrysotil-Serpentiniten häufig schwerere δD-Werte im Bereich zwischen - 65 und - 90 °/oo. Diese schwereren Werte können auf Reaktionen mit metamorphen Wässern zurückgeführt werden.
Es ist möglich, daß es sich bei einem Teil der Serpentine um Durchschnittswerte handelt, die sich aus den Werten, die bei verschiedenen Reaktionen eingestellt werden, zusammensetzen und bei denen sowohl meteorische als auch metamorphe Wässer beteiligt waren.
Die Antigorite und Kluftserpentine haben δD-Werte, die schwerer sind als - 65 °/oo. (Probe S 52 enthält eine Mischung aus Lizardit/Chrysotil und Antigorit. Der δD-Wert ist aber charakteristisch für Antigorit (- 47 °/oo).)

4.1.1.3.1. Die $\delta^{18}O$-Werte im Malenco-Komplex

Die Serpentinite des Malenco-Komplexes enthalten außerhalb der Kontaktaureole der Bergeller Intrusion Antigorit, Magnetit und reliktische Klinopyroxene, daneben treten aber schon regionalmetamorph gebildete Minerale wie Olivin und alpiner Diopsid auf.
Die Isotopenwerte der Antigorite (Proben 245 e, S 86, S 88, S 93, S 100, S 107, S 111, 250) sind recht einheitlich ($\delta^{18}O$ = + 3,6 bis + 5,1 °/oo) und damit im Durchschnitt etwas leichter als die der Maschenserpentinite der nördlicheren Gebiete. Diese Werte können durch Reaktion der Serpentinite mit Wässern annähernd gleicher Isotopenzusammensetzung, wie sie an der Bildung der Lizardit-Chrysotil-Serpentinite beteiligt waren, entstanden sein. (Tatsächlich berechnet man für die fluiden Phasen, die mit den Antigoriten im Gleichgewicht standen, etwas schwerere Werte als für die, die mit den Maschenserpentiniten koexistierten (s. 4.2.9.1.).)

Die Beobachtung, daß Antigorit-Serpentinite meist leichtere O-Isotopenwerte als Lizardit-Chrysotil-Serpentinite aus kontinentalen Ophiolithen haben, wurde bereits von WENNER & TAYLOR (1973 und 1974) gemacht.
Die größere Homogenität der $\delta^{18}O$-Werte der Antigorite kann eventuell auf die Permeabilität zurückgeführt werden: Die niedriggradig metamorphen Serpentinite sind viel stärker zerschert bis mylonitisiert als die dichten Antigorit-Serpentinite und daher zirkulierenden Wässern in höherem Maße ausgesetzt.
Die $\delta^{18}O$-Werte von Magnetit sind hier durchschnittlich schwerer (- 3,3 bis - 1,2 °/oo) als in den Graubündener Vorkommen.

Im Osten des Komplexes (Probe 245 e aus dem Steinbruch Clef bei Poschiavo) findet man eine sehr niedrige Antigorit-Magnetit-Isotopentemperatur von 228 ° C. Angesichts der Tatsache, daß das Gestein Olivin und Tremolit enthält, gibt diese Temperatur nicht den Metamorphosegrad an, sondern kann nur als die Temperatur angesehen werden, bei der sich der Antigorit bildete.
Im Westen des Komplexes (Proben S 86, S 88, S 93, S 100, S 107, S 111 und 250) erhält man zwar deutlich höhere Isotopentemperaturen aus dem Serpentin-Magnetit-Geothermometer (283 bis 378 ° C), innerhalb dieser Gruppe läßt sich aber keine systematische Temperaturzunahme mit Annäherung an den Bergeller Kontakt feststellen.
In den Proben S 93 und S 100 konnten auch die $\delta^{18}O$-Werte von Klinopyroxen gemessen werden. Die Werte liegen mit + 4,3 bzw. + 4,4 °/oo niedriger als die primärer Mantelpyroxene. Diese Werte setzen sich aber vermutlich aus den δ-Werten der alpin gebildeten Diopside und denen der reliktischen Pyroxene zusammen (s. 4.2.2.).
Im folgenden sollen die Isotopenwerte der Proben S 86 und S 88 betrachtet werden:
In diesen Proben, die beide aus demselben Steinbruch bei Chiesa in der Val Malenco stammen, kommt der frische, neugebildete Olivin neben Antigorit, Magnetit, reliktischem und alpin gebildetem Klinopyroxen vor, oft gehäuft in Aggregaten. In der

stärker geschieferten Probe S 88 wechseln Lagen von parallel eingeregeltem, spießig ausgebildetem Antigorit mit solchen, die vorwiegend aus Olivin bestehen, ab.
Die Olivine dieser Proben sind ebenfalls leichter als primäre Olivine (+ 3,25 bzw. + 2,55 °/oo). Hierbei ist keine Beimengung reliktischen Olivins zu befürchten, da Olivin bereits in den Serpentiniten des Oberhalbsteins nirgends mehr erhalten ist.
Errechnet man die Isotopentemperaturen aus den Serpentin-Magnetit-Fraktionierungen, so erhält man mit 378 °C (S 86) und 294 °C (S 88) Temperaturen, die um rd. 80 °C voneinander abweichen. (Die Isotopentemperatur von 378 °C ist die höchste in dieser Arbeit gemessene für die Serpentin-Magnetit-Fraktionierung.) Die Korngröße des Antigorits ist in beiden Proben etwa gleich.
Die Anwendung des Olivin-Magnetit-Geothermometers von BOTTINGA & JAVOY (1975) auf diese Proben ist nicht möglich, da sich Olivin und Magnetit in diesen Proben nicht im Gleichgewicht bildeten. Gleichfalls liegt zwischen Antigorit und Olivin kein Isotopengleichgewicht vor.
Auffallend ist, daß Magnetit der Probe S 86 um 2,1 °/oo schwerer ist als der aus Probe S 88, er hat also vermutlich bei der Metamorphose einen Isotopenaustausch (wahrscheinlich durch Re- und Sammelkristallisation) erfahren.
Die Einstellung der Isotopenfraktionierungen kann also folgendermaßen verlaufen sein:
Zunächst stellten Antigorit und Magnetit bei der Antigoritbildung ein Isotopengleichgewicht ein (möglicherweise bei rd. 280 oder 290 °C, die man in der Val Malenco mißt, eventuell aber auch bei noch niedrigeren Temperaturen). Bei weiterem Aufheizen bildete sich Olivin aus Serpentin und Magnetit. Der Magnetit der Probe S 86 reagierte in beschränktem Maße, so daß er zwar sein ursprüngliches Isotopenverhältnis nicht beibehielt, aber auch kein neues Isotopengleichgewicht mit Antigorit oder Olivin einstellte.

4.1.1.3.2. Die δD-Werte der Antigorite im Malenco-Komplex

Die Serpentinmodifikation ist in allen untersuchten Proben des Malenco-Komplexes Antigorit. Mit Ausnahme des Fallstücks S 111 haben alle Antigorite schwere δD-Werte von - 23 bis - 63 °/oo und sind damit bezüglich ihrer H-Isotopenzusammensetzung erheblich schwerer als die Maschenserpentine.
WENNER & TAYLOR (1974) fanden an den von ihnen untersuchten Antigoriten ebenfalls, daß sie generell schwerer waren als Lizardit oder Chrysotil. Sie deuteten dies so, daß an der Bildung dieser Serpentinite Wässer mit schwereren δD-Werten beteiligt waren. Dies sind in erster Linie metamorphe Wässer, deren Zusammensetzungen in den hier untersuchten Proben der Val Malenco von ca. - 37 bis + 1 °/oo reichten (s. 4.2.9.2.).

Die Probe S 111 hat einen für Antigorit außergewöhnlich leichten δD-Wert (- 99 °/oo), der sehr wahrscheinlich nicht die ursprüngliche Isotopenzusammensetzung dieses Gesteins wiedergibt. Weder der $\delta^{18}O$-Wert noch die Isotopentemperatur dieser Probe weichen von denen der anderen Serpentinite des Malencokomplexes ab, die O-Isotopenverhältnisse dieser Probe wurden also höchstwahrscheinlich nicht verändert.

4.1.1.4. Die Isotopenwerte im Komplex von Chiavenna

Von diesem Komplex wurden nur wenige Proben untersucht, da die genommenen Handstücke z. T. schon recht verwittert waren und sich die Abtrennung von reinen Mineralfraktionen zudem als schwierig herausstellte.
Man findet, daß die Olivine in den beiden Proben S 122 und S 123 von der Alpe Prato del Conte südlich von Chiavenna innerhalb des Meßfehlers das gleiche $^{18}O/^{16}O$-Verhältnis haben (+ 3,75 bzw. + 3,9 °/oo). Metamorpher Olivin ist also auch in diesem Fall isotopisch leichter als Mantelolivin, wie dies bereits in der Val Malenco beobachtet wurde.
Auch der metamorph gebildete Orthopyroxen der Probe S 123 ist mit + 4,9 °/oo leichter als primärer Pyroxen. Er ist aber schwerer als der Olivin dieses Gesteins. Nach der Fraktionierungskurve von BOTTINGA & JAVOY (1975) ist dies auch zu erwarten.

Von EVANS (1977) wurden verschiedene Orthopyroxen-bildende Reaktionen diskutiert, die für Ultramafitite in Frage kommen können. (Von allen Reaktionen, an denen Anorthit, Quarz und Cordierit beteiligt sind, wird hier abgesehen, da diese Minerale in den in dieser Arbeit untersuchten Gesteinen nicht vorkommen.)

Nur bei einer Reaktion, nämlich

Klinochlor $\rightleftharpoons$ Forsterit + 2 Enstatit + Spinell + 4 H_2O,

werden Olivin und Orthopyroxen gleichzeitig gebildet, sollten also im Isotopengleichgewicht stehen. Chlorit ist aber in den meisten Ultramafititen - von der Alpe Arami abgesehen - nur untergeordnet vorhanden. Meist tritt er dann zusammen mit Magnetit in Aggregaten auf, die die alten Chromspinellkörner ersetzen.

In den anderen von EVANS (1977) aufgeführten Reaktionen entsteht Orthopyroxen als Abbauprodukt von Olivin. Da an diesen Reaktionen auch noch andere Phasen beteiligt sind, ist also von vornherein kein Isotopengleichgewicht zwischen Olivin und Orthopyroxen zu erwarten. Das Pyroxen-Olivin-Geothermometer von BOTTINGA & JAVOY ist ohnehin nicht sehr empfindlich und liefert für beide Proben Temperaturen, die nicht mit dem Metamorphosegrad übereinstimmen.

In der Probe S 124, die etwas nördlicher entnommen wurde, kommt Lizardit vor. Das Gestein muß also retrograd überprägt worden sein.

Der Serpentin unterscheidet sich in seinem $\delta^{18}O$-Wert (- 0,3 °/oo) vollständig von allen anderen Serpentinen, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Der koexistierende Magnetit - ebenfalls ein Produkt der retrograden Serpentinisierung - hat den leichtesten δ-Wert von allen untersuchten Magnetiten (- 8,15 °/oo).

Die Isotopentemperatur von 249 °C, die man aus der Serpentin-Magnetit-Fraktionierung ausrechnet, liegt an der mutmaßlichen Obergrenze der Stabilität von Lizardit (die nicht genau bekannt ist). Daher ist diese Temperatur als Bildungstemperatur des Lizardits bei der Abkühlung des Gesteins sinnvoll.

Die leichten δ-Werte des Lizardits sowohl von Sauerstoff als auch von Wasserstoff (- 102 °/oo) sprechen für eine Bildung unter dem Einfluß von meteorischen Wässern, die dem Gestein nach dem Überschreiten des Temperaturmaximums bei der Metamorphose zugeführt wurden. Die bei der Metamorphose im Gestein vorhandenen Wässer - die in ihren Isotopenzusammensetzungen wahrscheinlich deutlich schwerer waren - wurden bei der Aufheizung aus dem Gestein abgegeben.
Für die fluide Phase, die an der Bildung des Lizardit beteiligt war, errechnet sich ein $\delta^{18}O$-Wert von - 1,3 °/oo, der schwerer ist, als man von einem meteorischen Wasser dieser Breiten erwarten sollte. Möglicherweise hat dieses Wasser seine O-Isotope vor der Reaktion mit den Ultramafititen zu einem Teil ausgetauscht.
Eine andere Möglichkeit, diesen schweren Wert zu erklären, besteht in der Annahme, daß in diesem Fall kein Isotopengleichgewicht zwischen dem Serpentin und der fluiden Phase eingestellt wurde, sondern daß die Wassermenge begrenzt war und der Isotopenwert des Serpentins sich additiv aus den Isotopenverhältnissen des Gesteins und des Wassers zusammensetzt. In diesem Fall ist es gar nicht möglich, die O-Isotopenzusammensetzung der fluiden Phase zu bestimmen.
Die O- und H-Isotopenverhältnisse dieses Serpentins wurden unter Umständen nicht gleichzeitig eingestellt (s. 4.2.9.2.).

Die fluide Phase, die nach SCHMUTZ (1976) in ihrem CO_2/H_2O-Verhältnis während der Metamorphose starken lokalen Schwankungen unterworden war, muß zur Zeit der Lizarditbildung fast CO_2-frei gewesen sein, da der Serpentin sonst nicht stabil gewesen wäre.

4.1.1.5. $\delta^{18}O$- und δD-Werte der Probe vom Geißpfad

Vom Geißpfad wurde nur eine Probe (281) analysiert. Der Antigorit hat mit + 3,7 °/oo einen recht leichten $\delta^{18}O$-Wert, ähnlich denen, die im Malenco-Komplex gemessen wurden. Die Isotopentemperatur von 291 °C liegt in der gleichen Höhe, wie

man sie auch in anderen Antigorit-Serpentiniten findet. Wiederum liegt sie erheblich unter der Höchsttemperatur, die bei der Metamorphose erreicht wurde.
Der sehr leichte δD-Wert von - 116 °/oo ist für Antigorit ungewöhnlich (WENNER & TAYLOR, 1974). Wie bei Probe S 111 aus der Val Malenco kann man hier ebenfalls einen retrograden H-Isotopenaustausch unter dem Einfluß meteorischer Wässer vermuten (s. 4.2.9.2.).
An einem Klinopyroxen wurde der Wert + 4,15 °/oo gemessen. Da in dieser Probe reliktischer und neugebildeter Pyroxen vorkommen, handelt es sich hierbei wohl um einen Mischwert (s. 4.2.2.). Ein Mengenverhältnis der beiden Pyroxengenerationen und folglich der $\delta^{18}O$-Wert des alpin gebildeten Diopsids können nicht abgeschätzt werden.

4.1.1.6. Die $\delta^{18}O$-Werte der Alpe Arami

Die Olivine der Alpe Arami haben $\delta^{18}O$-Werte, die etwas niedriger liegen als die Werte von Mantelmineralen (+ 4,1 bis + 5,05 °/oo).
Von ROST et al. (1974) wird eine Rekristallisation des Olivins im Chloritperidotit erwähnt, die auch in den hier untersuchten Proben im Dünnschliff zu beobachten war. Diese Rekristallisation erfolgte sicher nicht vollständig, und ihr Grad kann kaum abgeschätzt werden. Bei den Isotopenwerten kann man zwischen Olivin aus Granatperidotit (z. B. + 5,04 °/oo in Probe 305) und aus Chloritperidotit (z. B. + 4,95 °/oo in Probe S 150) nicht unterscheiden.
Klinopyroxen, der nur aus einem Granatperidotit separiert werden konnte, und Orthopyroxen haben $\delta^{18}O$-Werte, die sich nicht von denen primärer Pyroxene unterscheiden (+ 5,6 bis + 6,1 °/oo).
Die $\delta^{18}O$-Werte von Chlorit liegen in gleicher Höhe (+ 4,95 bis + 6,25 °/oo), während Tremolit etwas schwerer ist (+ 6,25 bzw. + 5,85 °/oo) als die genannten Minerale.
Retrograd gebildeter Serpentin und Magnetit waren in allen Proben in zu geringer Menge vorhanden, um analysiert zu werden.

Da es sich bei den Peridotiten um Produkte verschiedener Metamorphosestadien handelt, liegen die Minerale nicht immer im Isotopengleichgewicht vor.
Olivin und Orthopyroxen der Proben 305 und S 149 stehen offenbar im Isotopengleichgewicht. Die Fraktionierungen zwischen diesen Mineralen ergeben 809 bzw. 789 °C. Dies ist nach ROST et al. (1974) nicht die Bildungstemperatur des Granatperidotits, sondern die Temperatur, bei der die Kelyphitisierung stattfand. Daher ist diese Isotopengleichgewichtseinstellung gegenüber der Granatperidotitbildung als retrograd aufzufassen.
Die O-Isotopenfraktionierung zwischen Orthopyroxen und Chlorit ist in den beiden Proben S 147 und S 149 gleich 0 °/oo. Kombiniert man die Pyroxen-Magnetit-Kurve (BOTTINGA & JAVOY, 1975) mit der Chlorit-Magnetit-Kurve (WENNER & TAYLOR, 1971) zu einer neuen Kurve der Gleichung

$$1000 \ln\alpha_{Px\text{-}Chl} = 1{,}21 \cdot 10^6 / T^2 - 1{,}68,$$

so errechnen sich für den interessierenden Temperaturbereich zwischen 500 und 700 °C, in dem sich nach ROST et al. (1974) der Chlorit bildete, tatsächlich sehr geringe Isotopenfraktionierungen. Ob diese Kurve jedoch sinnvoll ist, ist zweifelhaft. Man erhält nämlich bei 576 °C ein "crossover" (bei niedrigeren Temperaturen positive und bei höheren Temperaturen negative Δ-Werte) und nicht etwa mit zunehmenden Temperaturen kontinuierlich abnehmende Isotopenfraktionierungen.

Die Wässer, die mit Olivin, Orthopyroxen und Tremolit im Isotopengleichgewicht standen, hatten bei Temperaturen von 700 bis 800 °C δ^{18}O-Werte von + 6,6 bis 7,8 °/oo, wenn man die Fraktionierungsfaktoren von SCHÜTZE (1980) zugrunde legt, bzw. + 7,8 bis + 8,8 °/oo nach den Kurven 12, 14 und 16 in Tabelle 1 (Abschnitt 2.3.4.). Bei 940 °C (nach ERNST (1978) die Bildungstemperatur des Granatperidotits) errechnet man koexistierende Wässer von rd. 8 °/oo.
Diese Übereinstimmungen machen es wahrscheinlich, daß diese Werte den tatsächlichen Isotopenzusammensetzungen der fluiden Phasen, die auf die Gesteine einwirkten, recht nahe kommen. Sie liegen durchschnittlich etwas niedriger als die von HOER-

NES & FRIEDRICHSEN (1980) angegebene Zusammensetzung von + 8 bis + 9 °/oo der fluiden Phasen, mit denen die prämesozoischen Gesteine der Alpen in wahrscheinlich variszischer Zeit ein Gleichgewicht einstellten.
Bemerkenswert ist, daß auch die Chlorite (sowohl nach der Kurve von WENNER & TAYLOR (1971) als auch nach der von SCHÜTZE (1980)) im Austausch mit Wässern der Zusammensetzung + 8 bis + 9 °/oo entstanden sind. Da Chlorit eine alpine Bildung ist, könnte die Übereinstimmung mit den Wässern, die an der Isotopenhomogenisierung während der variszischen Metamorphose beteiligt waren, zufällig sein oder aber eine Konsequenz aus der Isotopengleichgewichtseinstellung zwischen Gesteinen und fluiden Phasen bei hohen Temperaturen.
Die alpine Metamorphose veränderte die Isotopenverhältnisse der Gesteine der Alpe Arami also nicht sehr.
Aus der Arbeit von HOERNES & FRIEDRICHSEN (1980) geht hervor, daß die H_2O-Zufuhr während der alpinen Metamorphose tatsächlich begrenzt war. Die weitestgehende Hydratisierung fand infolge der starken tektonischen Beanspruchung im Chloritmylonit statt.

4.1.2. Die Isotopendaten der Serpentinite des Tauernfensters

Betrachtet man die O-Isotopenwerte der Serpentinminerale der Proben des Tauernfensters, so ergeben sich Unterschiede zwischen den Gesteinen aus mesozoischen Einheiten und dem Altkristallin. Die Gesteine, die dem Mesozoikum entstammen, haben häufig schwerere $\delta^{18}O$-Werte (+ 3,5 bis + 12,7 °/oo) als die aus den paläozoischen Gesteinen (+ 3,1 bis + 6,3 °/oo).

4.1.2.1. Die $\delta^{18}O$-Werte der mesozoischen Gesteine

4.1.2.1.1. Die Ophicalcite des Reckners

Die Serpentinminerale aus den Ophicalciten des Reckners haben sehr schwere $\delta^{18}O$-Werte (+ 10,4 bis + 12,7 °/oo). Hierfür kommen zwei Erklärungsmöglichkeiten in Betracht, nämlich eine geringfügige Verunreinigung der Serpentinpräparate durch Calcit oder Isotopenaustausch zwischen Serpentin und Calcit.

Im Röntgendiagramm der Probe T 264 beispielsweise konnten jedoch keine Calcitverunreinigungen nachgewiesen werden, so daß die zweite Möglichkeit eher zutrifft.
In Untersuchungen von HOERNES & FRIEDRICHSEN (1974) an Gesteinen der Tauern zeigte sich, daß sich Calcit mit den koexistierenden Silikaten oft nicht im Isotopengleichgewicht befindet. Calcit tauscht seine Sauerstoffisotope ziemlich leicht retrograd aus. In Versuchen von O'NEIL et al. (1969) rekristallisierten natürliche und synthetische Karbonate in Hydrothermalversuchen oberhalb 190 °C bis zum Gleichgewicht.
Die Calcite aus den Ophicalciten des Reckners haben leichtere $\delta^{18}O$-Werte als marine Karbonate, aus denen sie wahrscheinlich entstanden sind (+ 16,3 bis + 18,6 °/oo). Für eine marin-sedimentäre Entstehung sprechen die $\delta^{13}C$-Werte, die nahe bei 0 °/oo PDB liegen (s. auch 4.2.7.).
Eine andere Möglichkeit der Calcitbildung in Serpentiniten ist die Zersetzung von Klinopyroxen. Mengenmäßig dürfte diese jedoch bei den Ophicalciten keine große Rolle spielen, da Ca bei der Serpentinisierung weitgehend aus den Gesteinen abgeführt wird.
Auffällig ist, daß die Calcit-Serpentin-Fraktionierungen in den untersuchten Proben 38, T 264 und T 268 gleich ist ($1000 \ln\alpha = 5{,}81$ °/oo), obwohl die $\delta^{18}O$-Werte der einzelnen Proben untereinander verschieden sind (s. 4.3.5.).
Offenbar ist in diesen Ophicalciten ein Isotopenaustausch zwischen den genetisch verschiedenen Mineralen Calcit und Serpentin erfolgt. (Reliktisch erhaltener Klinopyroxen war von diesen Reaktionen nicht betroffen, wie der $\delta^{18}O$-Wert von + 5,6 °/oo des Pyroxens in Probe 38 zeigt.)
Dieser Austausch führte zu einer Abreicherung von ^{18}O im Calcit und zu einer Anreicherung im Serpentin.
Die Annahme eines Gleichgewichts zwischen den beiden Mineralen setzt eine fluide Phase voraus, in der der CO_2-Gehalt wenige Mol-% (maximal 5 %) nicht überschritten hatte, da Serpentin sonst nicht mehr stabil gewesen wäre (TROMMSDORFF & EVANS, 1977). Laut mündlicher Mitteilung von Herrn Prof. Metz erfordert die Kristallisation und Umkristallisation von Calcit

tatsächlich nur ganz geringe CO_2-Partialdrücke in der fluiden Phase. Die an der Reaktion beteiligten Wässer müssen dabei $\delta^{18}O$-Werte von + 8,2 bis + 10,5 °/oo erhalten haben.
Die Isotopentemperaturen (errechnet aus den Serpentin-Magnetit-Fraktionierungen) von 178 bis 210 ° C liegen niedriger als die Höchsttemperatur der Metamorphose in diesem Gebiet, die nach Auskunft von Herrn Dr. Satir hier zwischen 250 und 400 ° C lag.
Die Isotopentemperaturen aus den Calcit-Magnetit-Fraktionierungen liegen zwischen 240 und 270 ° C bzw. zwischen 300 und 390 ° C, je nachdem, ob man die Magnetit-H_2O-Kurve von BECKER (1971) oder BERTENRATH et al. (1973) verwendet und mit der Calcit-H_2O-Kurve von O'NEIL, CLAYTON & MAYEDA (1969) kombiniert.
Die konstanten Calcit-Serpentin-Fraktionierungen deuten darauf hin, daß sich die Gleichgewichte in den verschiedenen Proben bei der gleichen Temperatur eingestellt haben.
Aus den Fraktionierungsfaktoren von WENNER & TAYLOR (1971) und O'NEIL, CLAYTON & MAYEDA (1969) kann man folgende Calcit-Serpentin-Fraktionierungskurve ableiten:
$1000 \ln\alpha = 1{,}22 \cdot 10^6 / T^2 + 1{,}81.$
Diese liefert für die Ophicalcite Gleichgewichtstemperaturen von 279 $\pm$ 9 ° C.
Diese Temperaturen stimmen besser mit dem Metamorphosegrad überein als die Serpentin-Magnetit-Temperaturen. Das bedeutet, daß nicht alle drei Phasen im Gleichgewicht miteinander stehen.
Die Calcit-Serpentin-Isotopenfraktionierungen sind also vermutlich nach den Serpentin-Magnetit-Fraktionierungen eingestellt worden. Die Erhöhung der Werte des Serpentins durch Reaktion mit Calcit führt zu einer größeren Serpentin-Magnetit-Fraktionierung, wenn Magnetit nicht in gleichem Maße reagiert.

4.1.2.1.2. Die Probe aus der Matreier Schuppenzone

Die schweren $\delta^{18}O$-Werte der Probe T 143 aus der Matreier Schuppenzone (Talk: + 12,7 °/oo, Antigorit: + 12,0 °/oo) lassen in gleicher Weise wie die Proben vom Reckner auf einen Isotopenaustausch mit sedimentären Gesteinen schließen. Die Isotopentemperatur von 152 °C ist für einen Antigorit-Serpentinit außergewöhnlich niedrig.

4.1.2.1.3. Die Proben aus der Eklogitzone des Tauernfensters

In der Eklogitzone am Südrand des Tauernfensters treten Serpentinite zusammen mit Eklogiten, Prasiniten und Kalkglimmerschiefern auf (MILLER, 1974). Die Serpentinite vom Frosnitztal (T 77/122), Windtal (T 157) und dem südlichen Dorfertal (D 38 und der Ophidolomit D 39) haben eine vergleichbare geologische Stellung und ähnliche Eigenschaften in ihren Isotopenzusammensetzungen.
Die $\delta^{18}O$-Werte der Antigorite liegen höher als die der meisten Antigorit-Serpentinite der Alpen (z. B. der paläozoischen Serpentinite der Inneren Schieferhülle und der mesozoischen der Zentralalpen), nämlich bei + 8,4 bis + 8,7 °/oo. Die Isotopenverhältnisse müssen also im Kontakt mit isotopisch schwereren Wässern gebildet sein als diese. Die fluide Phase kann durch Entwässerung von isotopisch schweren Bündnerschiefern bei relatv hohen Temperaturen entstanden sein. (Die den Serpentiniten benachbarten Prasinite haben nach HOERNES & FRIEDRICHSEN (1974) ebenfalls schwere Isotopenwerte.)
Die Isotopentemperaturen, die man aus den Serpentin-Magnetit-Fraktionierungen errechnet, liegen in der Eklogitzone nur zwischen 214 und 287 °C, also weit unter den Temperaturen, die sowohl während der eoalpinen Phase der Metamorphose als auch während der Tauernkristallisation erreicht wurden.
Setzt man Isotopengleichgewichte zwischen Serpentin und Magnetit sowie die Richtigkeit des verwendeten Geothermometers voraus, so können sich die Serpentinite nur vor der Metamorphose oder retrograd bei der Abkühlung gebildet haben. Meh-

rere Argumente sprechen gegen eine retrograde Entstehung der Serpentinite:

1. Die Serpentinmodifikation ist Antigorit, der sich bevorzugt unter höherem Druck bildet.
2. Die Wasserzufuhr erfolgte wohl beim Aufheizen der Sedimente. Eine spätere Zufuhr von meteorischen Wässern nach der Dehydratisierung der Pelite hätte zu erheblich leichteren $\delta^{18}O$- und δD-Werten und vermutlich nicht zu einer derart durchgreifenden Serpentinisierung geführt.
3. Die Isotopenwerte der Antigorite sind sehr einheitlich und waren keinen starken lokalen Schwankungen unterworfen.

Eine Bildung der Serpentinite zu Beginn der Metamorphose ist allerdings nur denkbar, wenn Antigorit durch alle folgenden Stadien hindurch stabil bleiben konnte.
Zwar gelang es JOHANNES (1975), Antigorit bei 20 kb und 650 °C zu synthetisieren, die Stabilität von Antigorit bei diesen Bedingungen setzt aber einen geringen CO_2-Partialdruck voraus. Hohe CO_2-Fugazitäten, wie sie von MILLER (1974) für die eoalpine Phase in den Eklogiten angenommen wurde, sind mit der Stabilität des Antigorits nicht vereinbar. Nach MILLER (1974) wurde der Stabilitätsbereich von Antigorit während der Hauptphase der alpinen Metamorphose nicht überschritten. Durch die erhöhten Drücke wurde seine Stabilität offenbar zu höheren Temperaturen verschoben, so daß Olivin in der Eklogitzone noch nicht als gesteinsbildendes Mineral auftritt.
HOLLAND (1979) kam jedoch zu dem Schluß, daß X_{CO_2} in den Eklogiten nicht höher als 0,1 gewesen sein konnte.
Möglicherweise schwankte die Zusammensetzung der fluiden Phase auch je nach dem Chemismus des Ausgangsgesteins. Dies konnte in anderen Bereichen der Alpen nachgewiesen werden (z. B. SCHMUTZ, 1976). Im Komplex von Chiavenna traten während der alpinen Metamorphose starke lokale Schwankungen im X_{CO_2} der fluiden Phase auf. In den Zentralalpen konnte durch Messungen an Flüssigkeitseinschlüssen direkt gezeigt werde, daß die Zusammensetzung der fluiden Phasen lokal tatsächlich in einem weiten Bereich schwankte (ROMMEL, 1982).

Eine weitere Möglichkeit, die Stabilität des Antigorits durch die gesamte Metamorphose hindurch zu erklären, ist die Annahme, daß die Serpentinite den extremen Drücken, die bei der Eklogitbildung herrschten, gar nicht ausgesetzt waren, sondern daß sie nur durch tektonische Prozesse in die Nachbarschaft der Eklogite gelangten.
Theoretisch ist es also möglich, daß Antigorit während der ganzen Metamorphose stabil bleiben konnte. Nach ROST et al. (1974) sollten bei Drücken von 20 kb und Temperaturen von ca. 600 °C allerdings bereits Granatperidotite stabil sein.

4.1.2.1.4. Die Gesteine der Talklagerstätte Wieden

Extrem schwere $\delta^{18}O$-Werte haben die Gesteine der Talklagerstätte Wieden im Pfitschtal weiter westlich im Süden der Glocknerdecke (Tremolit: + 19,3 bis 19,5 °/oo; Antigorit: + 19,1 °/oo). Die Minerale müssen hier unter Einwirkung isotopisch sehr schwerer Wässer gebildet worden sein.
So hohe Werte sind nur durch Isotopenaustausch mit sehr schweren Sedimenten bei ziemlich hohen Temperaturen und hohen Wasser / Gesteins-Verhältnissen erklärbar, wobei es zu einer vollständigen Veränderung der ursprünglichen Isotopenzusammensetzungen kam.
Da die Proben keinen Magnetit enthielten, konnten keine Isotopentemperaturen ermittelt werden. Das Vorkommen von Tremolit deutet darauf hin, daß Temperaturen von 500 °C erreicht wurden. Der Grad der Metamorphose wird hier auf 450 bis 550 °C geschätzt.

4.1.2.1.5. Die Proben aus dem Pfunderertal

Die Gesteine aus dem Pfunderertal (z. T. aus dem Steinbruch Dun) weichen von den übrigen mesozoischen Proben des Tauernfensters ab, und zwar sind die $\delta^{18}O$-Werte ziemlich leicht. Man kann sie mit denen des Altkristallins oder denen der Zentralalpen vergleichen ($\delta^{18}O_{Antigorit}$: + 3,5 bis + 4,5 °/oo). Die metamorph gebildeten Minerale (Titanklinohumit, Diopsid und Tremolit) haben ebenfalls ziemlich leichte $\delta^{18}O$-Werte. Ähnliche Werte wurden bei alpinen Neubildungen in den Zentralalpen beobachtet.

4.1.2.2. Die $\delta^{18}O$-Werte der Proben aus dem Altkristallin

In allen untersuchten Proben des Altkristallins war die Serpentinmodifikation Antigorit.
Die $\delta^{18}O$-Werte der hochgradig metamorph beeinflußten Antigorite vom Ochsner und die der metamorph nur wenig beeinflußten Probe T 69 vom Enzingerboden unterscheiden sich überraschenderweise nur wenig voneinander (Ochsner: $\delta^{18}O$ = + 3,2 bis + 4,0 °/oo, T 69: $\delta^{18}O$ = + 5,1), ihre Isotopentemperaturen stimmen ebenfalls überein (Ochsner: 267 bzw. 325 °C, T 69: 316 °C).
Der Unterschied im Metamorphosegrad zeigt sich im Dünnschliff aber deutlich: Die sowohl alpin als auch variszisch nur schwach überprägte Probe vom Enzingerboden ist wesentlich feinkörniger als die Gesteine 50 und 81 vom Ochsner, die schon metamorphe Paragenesen enthalten. Antigorit der Proben A und C vom Ochsner ist zwar auch feinkörnig, jedoch gröber als der aus T 69.
In den Proben A und C findet man erstaunlicherweise keine metamorphen Neubildungen wie Olivin, Klinopyroxen oder Tremolit, die sich bei den hohen Temperaturen eigentlich schon gebildet haben müßten.
Die metamorphe Geschichte der Serpentinite macht sich also weder in den einzelnen $\delta^{18}O$-Werten noch in den Isotopentemperaturen bemerkbar. Die Ähnlichkeit der Serpentinite in ihren Eigenschaften läßt darauf schließen, daß sie unter vergleichbaren Bedingungen (Temperatur, Isotopenzusammensetzungen der fluiden Phasen) gebildet wurden und der Einfluß der späteren Metamorphose(n) sehr begrenzt war.
Diese Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen überein, die von HOERNES & FRIEDRICHSEN (1974, 1980) auch an anderen Gesteinen der Alpen gemacht wurden, nämlich daß den variszischen Gesteinen während der alpinen Metamorphose nur in sehr beschränktem Maße fluide Phasen zugeführt wurden und die alpine Metamorphose deswegen diese Gesteine nicht sehr stark überprägt hat.

In den Proben des Altkristallins findet man durchschnittlich höhere Isotopentemperaturen als in den mesozoischen Serpentiniten des Tauernfensters. Diese Temperaturen reichen jedoch nur bis 345 °C, bleiben also weit unter den Höchsttemperaturen der alpinen Metamorphose im Zentrum des Tauernfensters (rd. 570 °C).

In der Probe 50 von Ochsner - dieses Gestein entstammt wohl einer "Black Wall Rock"-Abfolge - erhält man aus der Chlorit-Magnetit-Fraktionierung eine Gleichgewichtstemperatur von 319 °C, aus dem (allerdings recht unempfindlichen) Biotit-Magnetit-Geothermometer 287 °C. Die metasomatische Umwandlung des Gesteins hat also vermutlich vor dem Erreichen des Temperaturmaximums der Metamorphose stattgefunden.

In den hochgradig metamorphen Gesteinen GM und S 1 vom Schlegeisstollen treten Magnesit und Dolomit auf.

Dolomit der Probe S 1 unterscheidet sich in seinen Isotopenwerten ($\delta^{18}O$ = + 7,4 °/oo SMOW, $\delta^{13}C$ = - 4,75 °/oo PDB) nicht von anderen Ophikarbonaten aus der Greiner Serie, die von SCHOELL et al. (1975) untersucht wurden (z. B. vom Ochsner, die gleiches Alter, aber einen etwas höheren Metamorphosegrad haben). Antigorit dieser Probe hat mit + 3,7 °/oo einen für Antigorit-Serpentinite aus Ophiolithkomplexen normalen Wert.

Versucht man, die Dolomit-H_2O-Fraktionierungsfaktoren von NORTHROP & CLAYTON (1966) ($1000 \ln\alpha = 3{,}20 \cdot 10^6 / T^2 - 1{,}50$) mit der Serpentin-$H_2O$-Kurve von WENNER & TAYLOR (1971) zu kombinieren, so erhält man bei Einsetzen der Werte dieser Probe keine sinnvolle Isotopentemperatur, da die O-Isotopenfraktionierung zwischen Dolomit und Serpentin hier nur 3,7 °/oo beträgt.

Entweder ist die Kombination beider Kurven zu einem neuen Geothermometer also nicht sinnvoll, oder in dieser Probe wurde kein Isotopengleichgewicht eingestellt. Eine definitive Entscheidung über diese Alternativen ist nicht möglich, da die Fraktionierung zwischen Dolomit und Serpentin nur in diesem einen Falle gemessen werden konnte. Ein Isotopenungleichgewicht ist jedoch wahrscheinlicher. Da der Dolomit in Adern den Serpentin durchsetzt, ist er sicher eine spätere Bildung,

möglicherweise stellt er den Beginn einer metasomatischen Umwandlung des gesamten Gesteins dar.
Talk der Probe GM ist isotopisch deutlich schwerer als der Serpentin der Probe S 1. Er ist vermutlich unter Einwirkung einer fluiden Phase mit anderer Isotopenzusammensetzung entstanden, da die Talk-Serpentin-Fraktionierung nicht so groß sein sollte, wie sie hier beobachtet wird (s. 4.2.6.).
Für Magnesit gibt es noch keine Fraktionierungskurve gegenüber Wasser für die Sauerstoffisotope. Bei den Karbonaten der Erdalkalien findet man aber umso schwerere $\delta^{18}O$-Werte in den Mineralen, je kleiner der Radius des Kations ist. Es ist daher zu erwarten, daß diese Regelmäßigkeit auch für Magnesit gilt, und dies besonders deshalb, weil Dolomit im Gleichgewicht mit Wasser eine größere Fraktionierung aufweist als Calcit (FRIEDMAN & O'NEIL, 1977). Da die Fraktionierung zwischen Calcit und Dolomit etwa 2,5 bis 3 °/oo beträgt, sollte die Fraktionierung zwischen Dolomit und Magnesit etwa gleich groß sein.
Vergleicht man die beiden Karbonate aus dem Schlegeisgebiet, so findet man, daß Magnesit der Probe GM tatsächlich um 2,1 °/oo schwerer ist als Dolomit der Probe S 1, während beide fast gleiche $\delta^{13}C$-Werte haben (Magnesit: - 4,55 °/oo PDB). Man kann daher annehmen, daß sich beide Minerale bei etwa gleicher Temperatur im Kontakt mit einer fluiden Phase gleicher Isotopenzusammensetzung gebildet haben, daß die Probe S 1 jedoch wesentlich weniger von der Einwirkung betroffen war als die Probe GM, da der Serpentin erhalten blieb.
Da die Serpentinminerale bei höheren CO_2-Fugazitäten zu Magnesit + Talk reagieren, kann die Probe GM also bei gleichem Ausgangschemismus unter Einfluß einer CO_2-reicheren fluiden Phase entstanden sein.
Es zeigt sich also auch an den Gesteinen des Altkristallins, daß die Serpentinite während der alpinen Metamorphose nicht sehr verändert wurden.
Die $\delta^{18}O$-Werte der mit den Serpentinen des Altkristallins koexistierenden fluiden Phasen lagen zwischen + 3,35 und + 7,15, waren also deutlich leichter als die fluide Phase,

die nach HOERNES & FRIEDRICHSEN (1974, 1980) im Gleichgewicht mit den variszischen Gesteinen stand. Die Serpentinite waren von der großräumigen Isotopenhomogenisierung der paläozoischen Gesteine also nicht betroffen. Der Einfluß der Metamorphose(n) auf die Serpentinite war auf Randzonen (Vertalkung, Black Wall Rocks) beschränkt. Da die Auswirkung der alpinen Metamorphose auf die Isotopenzusammensetzung der paläozoischen Gesteine gering war, kann nicht entschieden werden, ob die Bildung der Karbonate in der Greiner Serie variszisch oder alpin war. Die Magnesitkristalle der Probe GM sind allerdings so frisch und undeformiert, daß ein alpines Alter dieses Gesteins wahrscheinlicher ist.

4.1.2.3. Die δ D-Werte der Serpentinite des Tauernfensters

Die meisten Serpentine aus den Tauern haben δ D-Werte zwischen - 40 und - 60 °/oo. Da die Modifikation fast immer Antigorit ist (Ausnahmen: die Proben vom Reckner, die Lizardit und Chrysotil enthalten), sind diese Werte normal.
Der δ D-Wert von - 88 °/oo in der Probe T 268 vom Reckner ist für Lizardit bzw. Chrysotil gleichfalls typisch.
Bemerkenswert sind die Ausnahmen in den Antigorit-Serpentiniten (Probe T 157 (mesozoisch) mit δ D = - 79 °/oo, S 1 und T 69 (beide voralpin) mit δ D = - 75 bzw. - 112 °/oo), in denen Antigorit leichtere δ D-Werte hat.
Die beiden Werte von T 157 (Windtal) und S 1 (Schlegeisstollen) können entweder im Kontakt mit Wässern leichter Isotopenzusammensetzung bei höheren Temperaturen entstanden sein, oder ursprünglich schwerere Isotopenverhältnisse wurden teilweise überprägt.
Der δD-Wert der Probe T 69 kann durch Reaktion mit meteorischem Wasser bei niedrigen Temperaturen entstanden sein (s. 4.2.9.2.).
Außer von Serpentinen wurde in den Tauern nur das D/H-Verhältnis eines Tremolits (T 90, Talklagerstätte Wieden) gemessen. Der δD-Wert von - 99 °/oo ist für einen Amphibol sehr leicht. Die O-Isotopenwerte in den Proben dieses Vorkommens deuten auf einen starken Einfluß von Wasser aus Sedimenten hin.

4.2. Die Isotopenwerte der einzelnen Minerale

4.2.1. Die $\delta^{18}O$-Werte von Olivin

Primärer Olivin ist in den hier untersuchten metamorphen Ultramafititen und Serpentiniten nicht mehr erhalten, sondern die Olivine sind Produkte der Metamorphose.
Diese Olivine haben deutlich leichtere Isotopenwerte (+ 2,5 bis + 5,1 °/oo) als primäre Olivine, deren $\delta^{18}O$-Werte meist bei ca. 5,6 °/oo SMOW liegen.
Kombiniert man die Serpentin-Magnetit-Fraktionierungskurve mit der für das System Olivin-Magnetit (s. 2.3.4.), so hätte danach ein Olivin im Isotopengleichgewicht mit Serpentin ein leichteres $^{18}O/^{16}O$-Verhältnis als dieser. Dies wird auch tatsächlich beobachtet: Die Olivine in der Val Malenco haben niedrigere $\delta^{18}O$-Werte als die Antigorite desselben Gesteins, obwohl in diesen Fällen die Minerale nicht im Gleichgewicht gebildet wurden. Die Antigorite dieser Serpentinite sind bereits gegenüber primären Ultramafititen an ^{18}O abgereichert.

Auch im Komplex von Chiavenna ist alpin neugebildeter Olivin leichter als Mantelolivin.
Olivine von der Alpe Arami sind ebenfalls an ^{18}O abgereichert. Die Abweichungen gegenüber primärem Olivin ist aber nicht sehr groß (s. 4.1.1.6.).
In allen Fällen ist die Verschiebung der Isotopenwerte auf veränderte äußere Bedingungen (Temperatur, Isotopenzusammensetzungen der fluiden Phasen und der anderen an den Reaktionen beteiligten Minerale) zurückzuführen und nicht etwa auf unterschiedliche chemische Zusammensetzungen der Olivine. Die Olivine variieren in ihrem Chemismus nicht sehr (TROMMSDORFF & EVANS (1972), ERNST (1978), SCHMUTZ (1976)). Zudem wirken sich die verschiedenen Fe/Mg-Verhältnisse in Mineralen kaum auf ihre O-Isotopenzusammensetzung aus.

4.2.2. Chemische Analysen und $\delta^{18}O$-Werte von Klinopyroxen

Die Klinopyroxene der Ultramafitite in den Alpen lassen sich in zwei Gruppen einteilen: reliktische Pyroxene der primären Lherzolithe und Peridotite und metamorph gebildete.
Die primären Pyroxene sind in den niedriggradig metamorphen Serpentiniten noch weitgehend vorhanden. Bei zunehmender Metamorphose werden sie fortschreitend serpentinisiert, und ihr Gehalt in den Gesteinen nimmt ab. Sie können jedoch bis in ziemlich hochgradig metamorphe Bereiche hinein erhalten bleiben (z. B. Val Malenco, Geißpfad).
Beide Generationen können daher im gleichen Gestein nebeneinander vorkommen.
Optisch lassen sie sich im allgemeinen gut unterscheiden. Die alten Kristalle sind mechanisch stark beansprucht, z. T. zerlegt und löschen unter dem Mikroskop undulös aus. Sie sind grobkörniger (oft mm-groß) als die metamorph gebildeten, frischen, feinkristallinen Pyroxene.
Die beiden Generationen unterscheiden sich auch in ihrem Chemismus voneinander.
In den hier angegebenen Analysen (s. Tabelle 2) kann man die Unterschiede im Chemismus der beiden Gruppen erkennen: Reliktische Pyroxene wurden von den Proben T 252, T 106, S 11, 220 und 281 analysiert. Diesen stehen alpin gebildete Pyroxene aus den Proben T 110, 81, T 112, 245 e und 281 gegenüber. (Bei den beiden Analysen T 110 handelt es sich um zwei Kristalle derselben Probe.)
Projiziert man sowohl die reliktischen als auch die neugebildeten Pyroxene ins Pyroxentrapez (s. Abb. 10), so liegen alle Analysen dicht beieinander.
Die alpin gebildeten Klinopyroxene sind fast reine Diopside. Sie haben etwas weniger Ferrosilitkomponente (bis 3,2 Mol-%) als die reliktischen (4 - 5 Mol-%).
Die alten Pyroxene sind komplexer zusammengesetzt und unterscheiden sich von den alpin gebildeten im wesentlichen in ihren Na- und Al-Gehalten. Sie enthalten nämlich 10 - 13 Mol-% Jadeitkomponente. Sie sind in den feldspat- und foidfreien

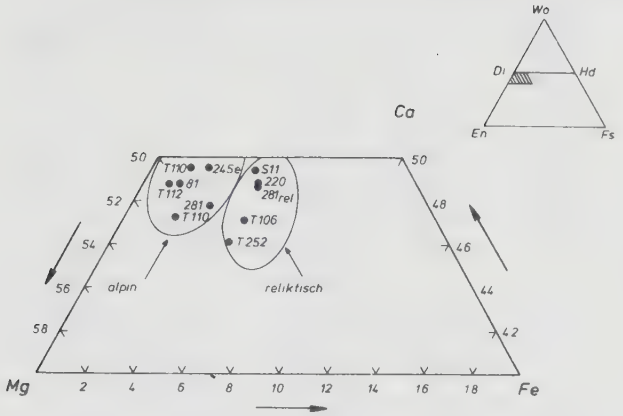


Abb. 10: Klinopyroxenanalysen im System Enstatit - Ferrosilit - Wollastonit

Ultramafititen des Mantels die einzigen Minerale, die Na einbauen können (PETERS, 1963).
Die Analyse des reliktischen Pyroxehs der Probe 220 von der Totalp stimmt mit einer von PETERS (1963) publizierten Analyse überein, die dieser als "Augit II" bezeichnete.
Der reliktische Pyroxen der Probe 281 vom Geißpfad ist ähnlich zusammengesetzt. Von KEUSEN (1972) analysierte reliktische Klinopyroxene enthielten dagegen sehr wenig Al.
Die verschiedenen Generationen differieren auch in ihren Isotopenzusammensetzungen.
Die reliktischen Augite haben $\delta^{18}O$-Werte, wie sie für Pyroxene aus dem Erdmantel charakteristisch sind (zwischen + 5,5 und + 6,5 °/oo). Diese alten Pyroxene haben ihre Isotopenverhältnisse während der Serpentinisierung nicht verändert und bilden daher mit dem bei der Serpentinisierung entstandenen Magnetit auch keine Gleichgewichtsparagenesen. Daher ist es sinnlos, aus den Fraktionierungen zwischen diesen Pyroxenen und Magnetit Aussagen über Bildungstemperaturen machen zu wollen.

Tabelle 2: Chemische Analysen von Klinopyroxenen

	T 252	T 106	S 11	220	$281_{rel.}$
SiO_2	52,58 %	54,38	50,86	53,87	51,35
Al_2O_3	6,03	5,84	6,63	5,31	7,05
FeO	2,77	2,82	2,39	2,74	2,62
MgO	15,76	15,19	14,43	15,60	14,39
CaO	20,52	20,72	21,42	20,54	20,91
Na_2O	1,56	1,53	1,46	1,50	1,88
K_2O	-	-	0,06	-	0,06
TiO_2	0,74	0,63	0,50	0,41	0,69
MnO	-	0,04	0,09	-	0,11
Cr_2O_3	-	-	0,65	0,34	0,52
Σ	99,96	101,15	98,49	100,31	99,58

Atome / Formeleinheit, bezogen auf 6 Sauerstoffatome

Si	1,90	1,93	1,87	1,93	1,87
Al^{IV}	0,07	0,07	0,10	0,07	0,09
Al^{VI}	0,18	0,17	0,19	0,16	0,21
Fe^{2+}	0,08	0,08	0,07	0,08	0,08
Mg	0,85	0,81	0,79	0,83	0,78
Ca	0,79	0,79	0,85	0,79	0,82
Na	0,11	0,11	0,10	0,10	0,13
Ti	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02
Cr	-	-	0,02	-	0,02
Σ	4,00	3,98	4,00	3,97	4,02
En	49,15 %	47,97	46,30	48,82	46,58
Fs	4,85	5,00	4,30	4,71	4,76
Wo	46,00	47,03	49,40	46,47	48,66

	T 110	T 110	81	T 112	245 e	281_{neu}
SiO_2	55,36	55,63	54,44	55,34	54,28	52,97
Al_2O_3	0,01	-	0,02	0,01	0,06	0,97
FeO	1,40	1,07	0,99	0,67	1,57	2,06
MgO	17,39	18,05	18,19	18,24	17,78	17,59
CaO	25,98	25,38	24,80	24,61	25,39	23,83
Na_2O	-	-	0,02	0,02	0,17	0,43
K_2O	0,03	0,09	0,07	0,04	0,01	0,01
TiO_2	-	-	0,05	-	-	0,17
MnO	0,13	0,09	0,11	0,09	0,02	0,10
Cr_2O_3	0,10	0,10	0,02	0,05	0,05	0,33
Σ	100,41	100,41	98,71	99,05	99,33	98,45
Atome / Formeleinheit						
Si	2,00	2,00	2,00	2,01	1,99	1,96
Al^{IV}	-	-	-	-	-	0,01
Al^{VI}	-	-	-	-	-	0,03
Fe^{2+}	0,04	0,03	0,03	0,02	0,05	0,06
Mg	0,94	0,97	0,99	0,99	0,97	0,97
Ca	1,01	0,98	0,97	0,96	1,00	0,95
Na	-	-	-	-	0,01	0,03
Ti	-	-	-	-	-	-
Cr	-	-	-	-	-	0,01
Σ	3,99	3,98	3,99	3,98	4,02	4,02
En	47,19	48,92	49,74	50,24	48,17	49,03
Fs	2,13	1,63	1,52	1,04	2,39	3,22
Wo	50,68	49,45	48,74	48,73	49,45	47,75

Alpin neugebildete Klinopyroxene sind dagegen - genau wie die metamorphen Olivine - isotopisch deutlich leichter. Die gemessenen Werte liegen zwischen + 2,4 und + 4,6 °/oo. (Bei einem Klinopyroxen der Alpe Arami mit $\delta^{18}O$ = + 5,56 °/oo kann nicht entschieden werden, wann er gebildet wurde. Möglicherweise ist er ebenfalls alpin.)

Die metamorph entstandenen Pyroxene könnten im Gleichgewicht mit Magnetit vorliegen und in diesen Fällen zur Bestimmung von Isotopentemperaturen herangezogen werden. Es ist aber fraglich, ob der bei der Serpentinisierung ausgeschiedene Magnetit im Isotopengleichgewicht mit Diopsid vorliegt. Die Anwendung des Klinopyroxen-Magnetit-Geothermometers wäre ohnehin nicht ohne weiteres möglich, da BOTTINGA & JAVOY (1975) seinen Geltungsbereich auf T > 500 °C begrenzten.

Man kann zudem bei keiner Probe davon ausgehen, daß die Klinopyroxen-Präparate, deren $^{18}O/^{16}O$-Verhältnisse analysiert wurde, aus reinem metamorphen Diopsid bestehen. In den Proben aus der Val Malenco und vom Geißpfad kann es sich um Mischwerte aus den $\delta^{18}O$-Werten von reliktischen und neugebildeten Pyroxenen handeln.

Der Isotopenwert der Probe T 106 aus dem Pfunderertal ist so leicht, daß er sehr gut von reinem alpinem Diopsid stammen könnte ($\delta^{18}O$ = + 2,7 °/oo). Die einzige chemische Analyse an einem Klinopyroxen dieser Probe ist aber typisch für reliktischen Augit, zudem sieht man im Dünnschliff vorwiegend große, verbogene Kristalle. Möglicherweise ist der Klinopyroxen dieses Gesteins bereits so weit umkristallisiert, daß er einen neuen $\delta^{18}O$-Wert erhalten hat, der für metamorphen Diopsid charakteristisch ist.

Die Frage, bei welchen Temperaturen sich die alpinen Diopside gebildet haben, bleibt daher offen. Die Beimengung von reliktischem zu metamorphem Pyroxen führt zu größeren Pyroxen-Magnetit-Fraktionierungen, d. h. zu niedrigeren Isotopentemperaturen.

Nach TROMMSDORFF & EVANS (1974) wird metamorpher Diopsid schon bei relativ niedrigen Temperaturen gebildet, allerdings wird in der Literatur keine untere Stabilitätsgrenze angegeben.

DIETRICH (1972) beschreibt ihn bereits aus dem Oberhalbstein. In den Ultramafititen bildet Diopsid sich jedenfalls früher als Tremolit, der etwa bei 450 °C stabil wird.

4.2.3. Die δ^{18}O-Werte von Orthopyroxen

Orthopyroxen ist nur bei hohen Temperaturen (oberhalb etwa 700 °C) stabil, die nur im Zentrum der lepontinischen Metamorphose und am unmittelbaren Kontakt der Ultramafitite zum Bergeller Tonalit erreicht wurden.
Es konnten nur wenige Orthopyroxene untersucht werden. Da mir die genauen Fundpunkte an der Bergeller Kontaktaureole nicht bekannt waren, konnten dort keine Proben mit Enstatit genommen werden.
O-Isotopenanalysen wurden an einem reliktischen Orthopyroxen von der Totalp (S 10), an zwei Proben aus dem südlichsten Teil des Ophiolithkomplexes von Chiavenna (S 122 und S 123) und an drei Proben von der Alpe Arami (305, S 147, S 149) durchgeführt.
Der Orthopyroxen von der Totalp hat mit + 5,55 °/oo einen für primäre Pyroxene normalen Wert.
Der Unterschied von 1,8 °/oo in den Orthopyroxenen der beiden Proben S 122 (+ 6,7 °/oo) und S 123 (+ 4,9 °/oo) ist schwer zu erklären. Verfälschungen durch Verunreinigungen sind unwahrscheinlich, da sich die Röntgendiagramme beider Pyroxene kaum unterscheiden. Der δ^{18}O-Wert des Pyroxens der Probe S 122 ist ausnahmsweise so hoch wie die Werte primärer Pyroxene.
Die analysierten Orthopyroxene von der Alpe Arami haben Isotopenwerte, wie sie für primären Orthopyroxen charakteristisch sind (305: + 6,1; S 147: + 5,6; S 149: + 5,8 °/oo). Es ist nicht genau bekannt, wann diese Pyroxene gebildet wurden. Nach ROST et al. (1974) können zwei Generationen Orthopyroxen in den Peridotiten unterschieden werden, von denen die erste auf der Alpe Arami aber nicht mehr erhalten sein sollte. Die Kristallisation dieses sekundären (?) Pyroxens ist daher wohl ohne Veränderung der Isotopenzusammensetzung des Gesteins verlaufen.

4.2.4. Die $\delta^{18}O$- und δD-Werte von Amphibol

Die $\delta^{18}O$-Werte der untersuchten Amphibole liegen meist niedriger als die von Mantelmineralen oder in gleicher Höhe wie diese (+ 2,7 bis + 6,25 °/oo). Metamorpher Klinoamphibol (Tremolit) verhält sich also ähnlich wie metamorpher Olivin oder Pyroxen. In zwei Proben aus der Talklagerstätte Wieden wurden jedoch erheblich schwerere $\delta^{18}O$-Werte gemessen (T 91: + 19,3 °/oo; T 90: + 19,5 °/oo).

Die Amphibole unterscheiden sich in ihren O-Isotopenverhältnissen nicht sehr von den koexistierenden Serpentinen und Chloriten (maximal um 1,8 °/oo in Probe T 107). Man könnte zwar aufgrund des höheren SiO_2-Gehaltes in Tremolit höhere $\delta^{18}O$-Werte für diesen erwarten (die Si-O-Bindung reichert ^{18}O an), man findet aber auch negative Isotopenfraktionierungen zwischen Tremolit und Serpentin bzw. Chlorit.

δD-Werte wurden nur an wenigen Amphibolen gemessen. Zur Wasserstoffisotopenanalyse von Amphibol sind rund 80 - 100 mg Probensubstanz erforderlich, und es war oft nicht möglich, diese Menge aus einem Gestein abzutrennen.

Die δD-Werte zweier Proben aus den Zentralalpen sind fast identisch (- 84 °/oo in Probe S 109 aus der Val Malenco und - 83 °/oo in Probe S 145 von der Alpe Arami). Der δD-Wert der Probe T 90 aus dem Pfitschtal beträgt - 99 °/oo.

Die δD-Werte der koexistierenden Wässer kann man schlecht ausrechnen, da die Bildungstemperaturen nicht genau genug bekannt sind. Nach SUZUOKI & EPSTEIN (1976) dürften sie jedoch für die Probe S 145 (angenommene Bildungstemperatur: 700 ° C) rd. - 65 °/oo und für Probe S 109 bei Temperaturen von 400 - 500 ° C - 40 bis - 50 °/oo betragen haben. Für Probe T 90 (geschätzte Bildungstemperatur: ca. 500 ° C) erhält man einen δD-Wert für die fluide Phase von - 67 °/oo.

4.2.5. Die $\delta^{18}O$-Werte von Titanklinohumit

Die O-Isotopenwerte von Titanklinohumit zweier Proben (D 38 aus dem Dorfertal und T 112 aus dem Steinbruch Dun) wurden bestimmt. Titanklinohumit ist eine metamorphe Bildung und wird bei höheren Temperaturen (oberhalb ca. 520 °C) zu Olivin + Magnetit + Ilmenit zersetzt (TROMMSDORFF & EVANS, 1980).
Es ist wohl nicht sinnvoll, die beiden Werte (D 38: + 6,9 °/oo; T 112: + 2,3 °/oo) ausführlich zu interpretieren, zwei Punkte wären jedoch zu beachten:

1. Der Titanklinohumit der Probe D 38 ist deutlich schwerer als der der Probe T 112. Somit verhält sich Titanklinohumit ähnlich wie Serpentin, der im Dorfertal ja ebenfalls meist schwerere $\delta^{18}O$-Werte als im Pfunderertal hat.
2. Titanklinohumit der Probe D 38 ist gegenüber Antigorit an ^{18}O abgereichert und verhält sich damit ähnlich wie andere metamorph gebildete Minerale (z. B. Olivin, der dem Titanklinohumit strukturell und chemisch verwandt ist, oder Klinopyroxen), die ebenfalls leichter in ihren O-Isotopenverhältnissen als Serpentin sind.

4.2.6. Die $\delta^{18}O$- und δD-Werte von Talk

Es liegen noch nicht viele Isotopenuntersuchungen an Talk vor. WENNER & TAYLOR (1974) beschrieben metasomatische Kontaktbildungen an amerikanischen Vorkommen (Vermont), bei denen Antigorit-Serpentinite randlich in Talk umgewandelt wurden. Da Talk und Serpentin nicht gleichzeitig gebildet wurden, hatte Talk andere (deutlich schwerere) $\delta^{18}O$-Werte als Antigorit. WENNER & TAYLOR beobachteten, daß Talk in den von ihnen untersuchten Vorkommen ähnliche δD-Werte wie Antigorit hatte. Beide Minerale wurden wohl im Kontakt mit metamorphen Wässern gebildet.
Für die Talk-Magnetit-Isotopenfraktionierung gibt es noch kein Isotopengeothermometer. WENNER & TAYLOR nahmen aber für die Talkbildung etwas höhere Temperaturen an als für die Antigoritbildung.

Aus den Bindungsverhältnissen läßt sich eine Talk-H_2O-Fraktionierungskurve berechnen (WENNER & TAYLOR, 1971). Man erhält:

$$1000 \ln \alpha_{Talk-H_2O} = 1{,}87 \cdot 10^6 / T^2 - 4{,}22.$$

Es hat keinen Sinn, diese Kurve im einzelnen zu diskutieren, da sie nur eine Näherung darstellen kann. Man kann jedoch erkennen, daß Talk etwas schwerere $\delta^{18}O$-Werte haben sollte als Serpentin (ca. 1 - 1,5 °/oo bei 300 - 600 ° C) und bei höheren Temperaturen etwas leichter sein sollte als die koexistierende fluide Phase.

Bei der H-Isotopenverteilung sind für Talk ebenfalls schwerere δ-Werte als für Serpentin zu erwarten, weil Talk weniger Fe einbaut als Serpentin (TROMMSDORFF & EVANS, 1972). Nach SUZUOKI & EPSTEIN (1976) haben die Mg-reicheren OH-haltigen Phasen die schwereren δD-Werte.

Es gelang in der vorliegenden Untersuchung nur in vier Fällen, Talk in genügend reiner Form für Isotopenanalysen abzutrennen. In Probe T 143 (Talk: $\delta^{18}O$ = + 12,7, δD = - 53 °/oo; Serpentin: + 12,0 bzw. - 56 °/oo) liegt der Fall vor, der für ein Isotopengleichgewicht zwischen Talk und Serpentin zu erwarten ist: Beide Minerale unterscheiden sich nur wenig in ihren Isotopenzusammensetzungen, Talk hat aber die etwas schwereren Werte. Beide Minerale wurden in diesem Fall im Kontakt mit isotopisch schweren Wässern gebildet.

Die Probe GM vom Schlegeisstollen (Talk: + 7,0; - 47 °/oo) stammt aus einem Gebiet, das sowohl variszisch als auch alpin ziemlich hohe Temperaturen erfahren hat.

Nimmt man die oben angegebene Kurve als Annäherung an die Talk-H_2O-Fraktionierung, so erhält man ein $\delta^{18}O_{H_2O}$ von + 8 bis + 9 °/oo für Bildungstemperaturen zwischen 500 und 700 ° C. Diese Werte stimmen mit den Werten der Wässer überein, die während der variszischen Metamorphose mit den Gesteinen reagierten (HOERNES & FRIEDRICHSEN, 1974). Es ist aber nicht sicher, ob das analysierte Gestein tatsächlich in variszischer Zeit gebildet wurde.

Gleiches gilt wohl auch für die Probe TS 76/49 aus der Val Calanca (ebenfalls prämesozoisch), die sehr ähnliche Isotopenwerte für Talk aufweist (+ 7,1; - 57 °/oo).
S 132 wurde südlich von Chiavenna entnommen. Der Talk dieser Probe ist ein Produkt der alpinen Regionalmetamorphose (+ 6,0; - 54 °/oo). An seiner Bildung war eine fluide Phase beteiligt, die in ihrem $^{18}O/^{16}O$-Verhältnis etwas leichter war als diejenige, die mit den Proben GM und TS 76/49 im Isotopengleichgewicht stand.
Die drei gemessenen Talk-Magnetit-Fraktionierungen (T 143: 11,71 °/oo, GM: 6,08 °/oo, S 132: 6,33 °/oo) gestatten es nicht, ein provisorisches Talk-Magnetit-Geothermometer aufzustellen, da die Bildungstemperaturen der Gesteine nicht genau genug bekannt sind.

4.2.7. Die $\delta^{18}O$- und $\delta^{13}C$-Werte von Karbonaten

In der Literatur wird eine sedimentäre oder - vor allem in älteren Arbeiten (GEES, 1956; GRUNAU, 1947) - eine magmatische Entstehung des Calcits in Ophicalciten angenommen.
Gelegentlich kann durch Fossilfunde belegt werden (DIETRICH 1969, 1970, 1972; BONATTI et al., 1974), daß die Karbonatfraktion von Ophicalciten und Ophidolomiten sedimentärer Entstehung ist.
Marine Karbonate haben meist $\delta^{18}O$-Werte um 30 °/oo SMOW und $\delta^{13}C$-Werte nahe 0 °/oo PDB (> - 2 °/oo, KEITH & WEBER, 1964), wogegen aus Süßwasser ausgefällte Karbonate leichtere $\delta^{13}C$-Werte (ca. - 4,9 °/oo PDB) haben.
Ältere marine Karbonate sind oft leichter bezüglich ihrer O-Isotopenzusammensetzung, da sie im Laufe ihrer geologischen Entwicklung an ^{18}O abgereichert werden können, wohingegen sich der ^{13}C-Gehalt nicht verändert (DEGENS & EPSTEIN (1964), zitiert in HOEFS (1973); KEITH & WEBER (1964)). Für jurassische Bildungen sind immerhin noch $\delta^{18}O$-Werte von ca. + 22 °/oo zu erwarten (HOEFS, 1973).
Die in dieser Arbeit untersuchten Calcite aus mesozoischen Gesteinen (Ophicalcite vom Reckner, Septimer und von der Tot-

alp) haben aber deutlich leichtere $\delta^{18}O$-Werte, nämlich von + 11,4 bis + 18,5 °/oo, die nicht eindeutig für marin-sedimentäre Entstehung sprechen.
Die $\delta^{13}C$-Werte dieser Proben von + 0,25 bis + 1,7 °/oo sind jedoch typisch für marine Bildung. Offenbar hat in diesen Proben ein O-Isotopenaustausch durch Rekristallisation oder Diffusion stattgefunden. In Abschnitt 4.1.2.1.1. wurde schon gezeigt, daß am Reckner wahrscheinlich eine Gleichgewichtseinstellung des Calcits mit Serpentin erfolgte.
In den Proben 211 (Totalp) und S 71 (Septimerstraße) ist eine Gleichgewichtseinstellung zwischen Serpentin und Calcit schlechter nachweisbar, da hier die O-Isotopenwerte der Serpentinminerale weniger von normalen Werten abweichen als am Reckner. (In Probe 211 ist $\delta^{18}O$ des Serpentins nur geringfügig, in Probe S 71 gar nicht höher als die Werte anderer Serpentine der jeweiligen Gegend.) Allerdings ist in Probe S 71 auch Calcit stark an ^{18}O abgereichert. Es ist daher anzunehmen, daß in diesen beiden Gesteinen ein O-Isotopenaustausch des Calcits mit isotopisch leichteren Wässern stattgefunden hat (s. auch 4.3.5.).
Bei den $\delta^{13}C$-Werten der untersuchten Calcite, die nur wenig von 0 °/oo PDB abweichen, macht sich eine eventuelle Umkristallisation des Calcits kaum bemerkbar.
GREEN (1982) untersuchte die Karbonate verschiedener Gesteine, darunter einige aus Ophikarbonaten, aus der Aroser Zone. Er fand ebenfalls $\delta^{13}C$-Werte der Karbonate nahe 0 °/oo PDB, wogegen die Karbonate gegenüber marinen Ausfällungen an ^{18}O abgereichert waren. Zudem fand er eine systematische Abnahme im $\delta^{18}O$ der Karbonate mit zunehmendem Metamorphosegrad von Norden nach Süden. Wahrscheinlicher Grund hierfür ist seiner Ansicht nach eine Neueinstellung der O-Isotopenverhältnisse während der Regionalmetamorphose.
Auch GREEN kommt zu dem Schluß, daß die Karbonate marin-sedimentär gebildet worden seien.
Dolomit und Magnesit vom Schlegeisstollen (Proben S 1 und GM), die vormesozoischen Alters sind, haben leichtere Isotopenwerte (s. 4.1.2.2.). Hier kommt zwar keine primär-magmatische

Genese (die nach den Isotopendaten möglich wäre), aber eine hochgradig metamorphe Bildung in Frage.
Durch Dekarbonatisierungsreaktionen kann an ^{13}C angereichertes CO_2 aus den Gesteinen entfernt worden sein. Das zurückbleibende Karbonat kann dadurch leichtere $^{13}C/^{12}C$-Verhältnisse erhalten haben (ROMMEL, 1982).

4.2.8. Die $\delta^{18}O$- und δD-Werte von Chlorit

Chlorit kommt in ultramafischen Gesteinen bei fast allen Metamorphosegraden vor, in den höchstgradig metamorphen Paragenesen (z. B. im Süden von Chiavenna) tritt statt seiner grüner Spinell auf.
Man findet sowohl Chlorite mit normalen wie mit anomalen Interferenzfarben, der Charakter der Elongation der in dieser Arbeit untersuchten Chlorite ist immer negativ, d. h., die Chlorite sind optisch positiv.
Nach TRÖGER (1969, auf einer Einteilung von ALBEE basierend) handelt es sich demnach um Mg-Chlorite (normale Interferenzfarben) oder um Mg-Fe-Chlorite (anomale Interferenzfarben).

Die Chlorite sind im Dünnschliff meist farblos. Die für Chromchlorite typischen rosa bis violetten Farben wurden auch bei denjenigen Chloriten nicht beobachtet, die primären Chromspinell verdrängen. In diesen Fällen handelt es sich um feinkristalline Aggregate von Chlorit, die anomale Interferenzfarben aufweisen, mit eingelagerten Spinellresten.
In den Pseudomorphosen nach Granat der Peridotite der Alpe Arami bildet Chlorit gut kristallisierte Pakete mit normalen Interferenzfarben.
Die $\delta^{18}O$-Werte der Chlorite aus den Tauern liegen in gleicher Höhe wie die der Serpentine der gleichen Gebiete (+ 4,0 °/oo am Ochsner und + 4,2 bzw. + 3,1 °/oo in zwei Proben aus dem Pfunderertal).
In der Val Starschagns (Oberhalbstein, westlich des Marmorerastausees), wo die $\delta^{18}O$-Werte der Lizardit-Chrysotil-Serpentinite etwas höher sind, ist auch Chlorit der Probe S 37 isotopisch schwerer (+ 6,95 °/oo).

Alle diese genannten Chlorite haben δD-Werte in dem engen Bereich von - 46 bis - 51 °/oo.
Die Chlorite, die man auf der Alpe Arami findet, haben $\delta^{18}O$-Werte ähnlich denen primärer Gesteine (+ 5,4 bis + 6,1 °/oo). Es fällt auf, daß ihre δD-Werte ziemlich stark schwanken (- 49 bis - 74 °/oo).
SUZUOKI & EPSTEIN (1976) vermuteten, daß Chlorite leichtere δD-Werte hätten als koexistierende Glimmer. Grund zu dieser Annahme ist ein Anteil von H-Brückenbindungen in Chlorit, der nach SUZUOKI & EPSTEIN zu leichteren H-Isotopenverhältnissen führen kann.
In Probe 50 vom Ochsner und in den von SATIR & FRIEDRICHSEN (1981) untersuchten Proben war Biotit jedoch stets leichter als Chlorit in Bezug auf die H-Isotopenzusammensetzung. Leider sind die chemischen Zusammensetzungen beider Phasen in keinem Fall genau genug bekannt. Nach SUZUOKI & EPSTEIN (1976) ist nämlich die Besetzung der Oktaederpositionen in den wasserhaltigen Mineralen von entscheidender Bedeutung für die H-Isotopenzusammensetzung. Al-reiche Phasen konzentrieren D am stärksten, während hohe Fe-Gehalte zu einer D-Abreicherung führen.
Da Biotit jedenfalls mehr Al enthält als Chlorit, sollte man für Biotit auch schwerere δD-Werte erwarten. Es ist denkbar, daß höhere Fe-Gehalte im Biotit diesen Effekt kompensieren. Möglich ist aber auch, daß die Minerale nicht gleichzeitig gebildet wurden, sondern unter dem Einfluß isotopisch unterschiedlicher Wässer.
Mit größter Wahrscheinlichkeit waren die δD-Werte der mit den Chloriten koexistierenden Wässer isotopisch recht schwer, da in fast allen Systemen Mineral-Wasser das Mineral gegenüber Wasser an D abgereichert ist (SUZUOKI & EPSTEIN, 1976).

4.2.9.1. Die $\delta^{18}O$-Werte der Serpentinminerale

Man sieht in Tabelle 3 und auf den Abbildungen 11 und 12 die $\delta^{18}O$-Werte der Serpentine, die Isotopentemperaturen, die man aus dem Serpentin-Magnetit-Geothermometer ausrechnet, und die $\delta^{18}O$-Werte der Wässer, die mit den Serpentinen im Isotopengleichgewicht standen (Fraktionierungskurve von WENNER & TAYLOR, 1971).
Die niedriggradig metamorphen Lizardit-Chrysotil-Serpentinite aus den Ophiolithkomplexen der Zentralalpen unterscheiden sich in ihren $\delta^{18}O$-Werten meist nur wenig von primären Ultramafititen. Sie sind durchschnittlich etwas schwerer als diese (zwischen + 5,4 und + 8,0 °/oo, wenn man Probe S 80 ausnimmt).

In den Tauern wurden Lizardit und Chrysotil nur in den Ophicalciten des Reckners beobachtet. Isotopenaustauschreaktionen mit marinen Karbonaten führten in diesen Gesteinen zu außergewöhnlich schweren $\delta^{18}O$-Werten der Serpentine (+ 10,4 bis + 12,7 °/oo).
Die meisten der untersuchten Antigorite haben $\delta^{18}O$-Werte, die etwas leichter sind als primäre Ultramafitite, nämlich zwischen + 3,5 und + 6,5 °/oo.
In diesen Bereich fallen die Serpentinite des Altkristallins und des Pfunderertals im Tauernfenster und die mesozoischen Antigorit-Serpentinite der Zentralalpen (Val Malenco, Geißpfad).
Von diesen Serpentiniten unterscheiden sich die übrigen mesozoischen Antigorit-Serpentinite in den Tauern. Man findet in diesen schwerere $\delta^{18}O$-Werte für Antigorit (bis + 19,1 °/oo).
Man kann bei diesen isotopisch schweren Antigoriten zwei Gruppen unterscheiden: Eine Gruppe (hierzu gehören die Proben vom Frosnitztal, südlichen Dorfertal, Brennkogel und Windtal) hat fast übereinstimmende $\delta^{18}O$-Werte von + 8,4 bis + 8,8 °/oo.
Die andere Gruppe hat offensichtlich einen intensiven Austausch mit isotopisch schweren Sedimenten erfahren. Hierher gehören die Gesteine der Talklagerstätte Wieden im Pfitschtal und das Vorkommen von St. Johann im Ahrntal.

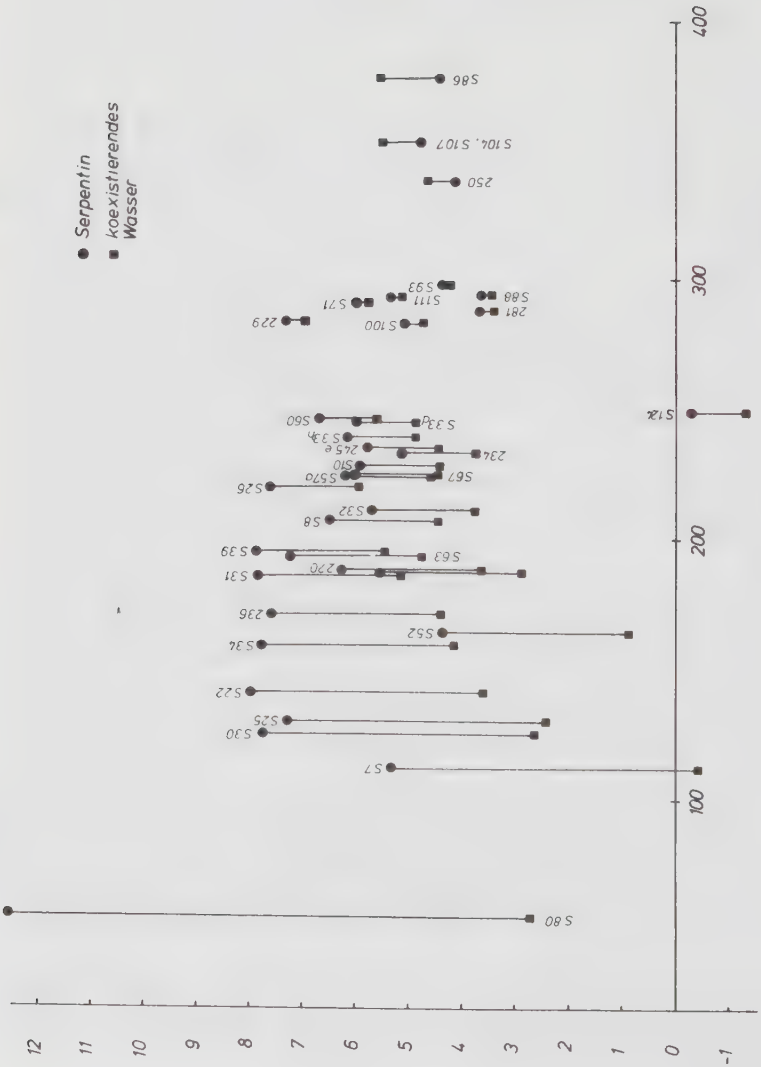


Abb. 11: $\delta^{18}O_{Serpentin}$ und $\delta^{18}O_{H_2O}$ der Serpentine der Zentralalpen

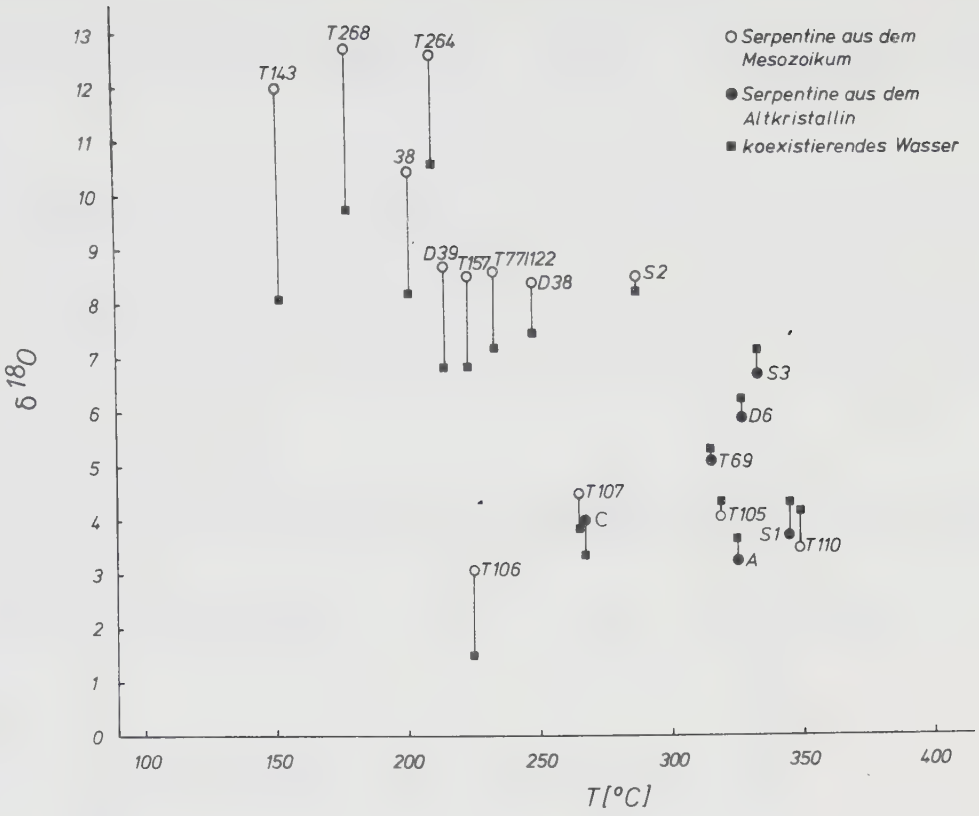


Abb. 12: $\delta^{18}O_{Serpentin}$ und $\delta^{18}O_{H_2O}$ der Serpentine aus dem Tauernfenster

Tabelle 3: $\delta^{18}O$-Werte der Serpentine und der mit ihnen koexistierenden Wässer

Probe	$\delta^{18}O_{Serp.}$	$\delta^{18}O_{H_2O}$	T / °C
Totalp			
S 7	+ 5,35	- 0,46	112
S 8	+ 6,5	+ 4,44	207
S 10	+ 5,95	+ 4,43	228
S 11	+ 6,65	+ 5,34	236
220	+ 6,3	+ 3,62	187
Oberhalbstein			
S 80	+ 12,55	+ 2,71	55
S 22	+ 8,0	+ 3,61	141
S 25	+ 7,3	+ 2,42	130
S 26	+ 7,65	+ 5,94	220
S 30	+ 7,75	+ 2,63	125
S 31	+ 7,85	+ 5,16	186
S 32	+ 5,7	+ 3,75	211
$S\ 33_h$	+ 6,15	+ 4,89	239
$S\ 33_d$	+ 6,0	+ 4,88	245
S 34	+ 7,8	+ 4,16	159
S 36	+ 5,55	+ 2,88	187
S 39	+ 7,9	+ 5,48	195
S 52	+ 4,35	+ 0,88	164
S 57 a	+ 6,2	+ 4,58	224
S 60	+ 6,7	+ 5,62	246
S 63	+ 7,25	+ 4,76	193
S 66	+ 6,45	+ 4,34	205
S 67	+ 6,05	+ 4,46	225
S 71	+ 6,0	+ 5,81	291
234	+ 5,15	+ 3,76	233
236	+ 7,6	+ 4,39	171

Probe	$\delta^{18}O_{Serp.}$	$\delta^{18}O_{H_2O}$	T / °C
Oberengadin			
229	+ 7,35	+ 7,02	284
Malenco-Komplex			
245 e	+ 5,8	+ 4,46	235
S 86	+ 4,45	+ 5,57	378
S 88	+ 3,65	+ 3,50	294
S 93	+ 4,35	+ 4,27	298
S 100	+ 5,1	+ 4,76	283
S 104	+ 4,8	+ 5,52	353
S 107	+ 4,8	+ 5,52	353
S 111	+ 5,35	+ 5,18	293
250	+ 4,15	+ 4,67	338
Chiavenna			
S 124	- 0,3	- 1,32	249
Geißpfad	+ 3,7	+ 3,44	288
Mesozoikum der Tauern			
38	+ 10,4	+ 8,17	201
T 264	+ 12,6	+ 10,61	210
T 268	+ 12,7	+ 9,72	178
T 143	+ 12,0	+ 8,08	152
D 38	+ 8,4	+ 7,45	248
D 39	+ 8,7	+ 6,82	214
T 77/122	+ 8,6	+ 7,21	233
T 157	+ 8,5	+ 6,85	223
S 2	+ 8,5	+ 8,23	287
T 107	+ 4,5	+ 3,85	265
T 110	+ 3,5	+ 4,17	349
T 105	+ 4,1	+ 4,35	319
T 106	+ 3,1	+ 1,50	225

Probe	$\delta^{18}O_{Serp.}$	$\delta^{18}O_{H_2O}$	T / °C
Altkristallin der Tauern			
C	+ 4,0	+ 3,35	267
A	+ 3,2	+ 3,64	325
S 3	+ 6,7	+ 7,15	333
S 1	+ 3,7	+ 4,32	345
T 69	+ 5,1	+ 5,31	315
D 6	+ 5,9	+ 6,26	327

Die mesozoischen Antigorite der Zentralalpen lassen sich also eher mit den Serpentinen des Altkristallins der Tauern als mit denen des Mesozoikums der Tauern vergleichen (Ausnahme: die Proben aus dem Pfunderertal).
Dies bedeutet, daß die Antigoritbildung im Altkristallin der Tauern und in den Zentralalpen und eine eventuell vorausgegangene Serpentinisierung der Ultramafitite zu Lizardit-Chrysotil-Serpentiniten unter ähnlichen Bedingungen abgelaufen sein müssen, bzw. die Bildung der isotopisch schweren Serpentinite im Mesozoikum des Tauernfensters muß unter Bedingungen stattgefunden haben, die von den normalen Verhältnissen abwichen.
Die $\delta^{18}O$-Werte der Serpentinminerale in den Zentralalpen nehmen mit zunehmender Isotopentemperatur ab, und zwar unabhängig von der Modifikation (s. Abb. 11). Diese Abnahme erfolgt von rd. + 8 °/oo bei Isotopentemperaturen von ca. 120 °C zu rd. + 4,5 °/oo bei etwa 380 °C. Die Abweichungen in den $\delta^{18}O$-Werten betragen $\pm$ 1 °/oo.
Diese Zunahme der Isotopentemperaturen ist im Profil Totalp - Oberhalbstein - Val Malenco allerdings nicht streng mit einer Nord-Süd-Abfolge korreliert, wie zu erwarten wäre, wenn die Isotopentemperaturen die Höchsttemperaturen bei der Metamorphose wiedergäben oder zumindest parallel zu diesen verliefen (s. auch 4.1.1.2.1.).
Im Gegensatz zu Untersuchungen von IKIN & HARMON (1979), die bei der Metamorphose von Lizardit-Chrysotil-Serpentiniten zu Antigorit-Serpentiniten fanden, daß Antigorit in schottischen Proben gegenüber Lizardit und Chrysotil sowohl an D als auch

an ^{18}O angereichert war, beobachtet man im Oberhalbstein beim Übergang von den Maschenserpentiniten zu den Antigorit-Serpentiniten zwar in Antigorit ebenfalls schwerere δD-Werte, die $\delta^{18}O$-Werte des Antigorits sind aber etwas leichter. Es tritt kein Bruch in der O-Isotopenzusammensetzung der Serpentine auf.

WENNER (1971) beobachtete, daß benachbarte Antigorite und Chrysotile ähnliche $\delta^{18}O$-Werte haben. Infolge der unterschiedlichen Isotopentemperaturen rechnet man aus den δ-Werten verschiedene Isotopenzusammensetzungen für die koexistierenden Wässer aus.

Die An- oder Abreicherung von ^{18}O ist daher offenbar keine Frage der Serpentinmodifikationen. Dies wäre bei der chemischen und strukturellen Ähnlichkeit auch nicht wahrscheinlich.

Nur wenige Proben folgen dem Zusammenhang zwischen $\delta^{18}O$-Wert und Serpentin-Magnetit-Fraktionierung nicht. Dies sind insbesondere die Proben S 80, S 7, S 52 und S 124.

Der Lizardit der Probe S 124 ist kein Produkt der Regionalmetamorphose, sondern entstand retrograd. Der niedrige $\delta^{18}O$-Wert läßt auf eine Bildung dieses Serpentins unter dem Einfluß meteorischer Wässer schließen.

S 52 ist - wie schon bei der Beschreibung der Proben aus dem Oberhalbstein erwähnt - kein reiner Lizardit-Chrysotil-Serpentinit mehr, sondern die Antigoritbildung hat in dieser Probe schon begonnen. Wenn in dieser Probe Magnetit noch nicht umkristallisiert ist, die Serpentinanteile aber schon zum großen Teil leichtere $\delta^{18}O$-Werte angenommen haben, so führte dies nur zu einer relativ geringen Erhöhung in der Isotopentemperatur (ca. 60 ^{o} C) bei einer $\delta^{18}O$-Änderung von - 2 $^{o}/_{oo}$ im Serpentin.

Die Probe S 7, ein Fallstück, ist möglicherweise nicht mehr frisch.

Bei der Probe S 80 (s. 4.1.1.2.1.) ist der Einfluß der Verwitterung ebenfalls nicht auszuschließen.

Die übrigen Proben folgen mehr oder weniger dem oben erwähnten Zusammenhang mit einer Abnahme im $\delta^{18}O$-Wert von ca. 1 $^{o}/_{oo}$

pro 100 °C. Gegenläufig dazu berechnet man einen durchschnittlichen Anstieg im $\delta^{18}O$-Wert der Wässer, die im Gleichgewicht mit diesen Serpentinen gestanden haben sollen. Diese Wässer wären bei niedrigen Temperaturen (ca. 130 bis 140 °C) sehr leicht (+ 2 bis + 3 °/oo), während sie bei höheren Temperaturen ähnliche Werte wie die Serpentinminerale selbst annehmen (+ 4 bis + 6 °/oo).
Der Zusammenhang zwischen $\delta^{18}O$-Wert und Isotopentemperatur spricht dafür, daß die O-Isotopenzusammensetzung der Serpentine kaum von retrograden Effekten beeinflußt wurde.

4.2.9.2. Die δD-Werte der Serpentinminerale

Die in dieser Arbeit untersuchten Serpentine lassen sich bezüglich ihrer δD-Werte in drei Gruppen einteilen:

1. Eine Gruppe hat δD-Werte von - 20 bis - 65 °/oo mit einem Häufigkeitsmaximum bei - 45 bis - 50 °/oo.
2. Eine Gruppe reicht von - 95 bis - 145 °/oo.
3. Dazwischen liegt eine Gruppe mit einem Streubereich von - 65 bis - 90 °/oo und einer Häufung bei - 75 bis - 80 °/oo.

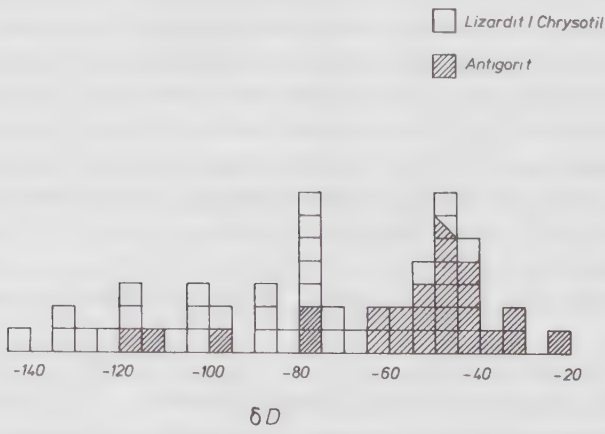


Abb. 13: Verteilung der δD-Werte in den Serpentinmineralen

Das Blockdiagramm, auf dem diese Einteilung beruht (Abb.13), ist wegen der geringen Anzahl der Meßwerte statistisch nicht repräsentativ. Es lassen sich aber doch einige Besonderheiten in den einzelnen Gruppen erkennen.

4.2.9.2.1. Die δD-Werte der ersten Gruppe

Die erste Gruppe besteht ganz überwiegend aus Antigorit. Die Beobachtung, daß Antigorit in der Regel schwerere δD-Werte als Lizardit und Chrysotil hat, wurde bereits von WENNER & TAYLOR (1974) gemacht, deren Antigorite nur zwischen - 39 und - 66 °/oo streuten. Die von diesen Autoren gefundene untere Grenze (- 66 °/oo) stimmt mit der hier gemachten Einteilung gut überein.

In Tabelle 4 sind die δD-Werte der Wässer angegeben, die man zu den Serpentinen ausrechnet. Die Antigorite sind im Kontakt mit Wässern entstanden, die ebenfalls schwere δD-Werte hatten (von + 1 bis - 37 °/oo nach der Fraktionierungskurve von WENNER & TAYLOR, 1973). Diese Autoren nahmen für die Antigoritbildung die Beteiligung von metamorphen Wässern an.

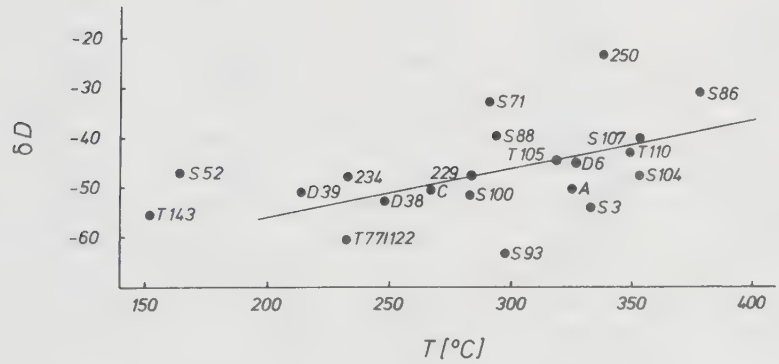


Abb. 14: δD-Werte der Serpentine der Gruppe 1 in Abhängigkeit von der Isotopentemperatur

Tabelle 4: δD-Werte der Serpentine und der mit ihnen koexistierenden Wässer

Probe	$\delta D_{Serp.}$	δD_{H_2O} [1)]	δD_{H_2O} [2)]	T / °C
Totalp				
S 7	- 130			112
S 8	- 131			207
S 10	- 143			228
S 11	- 129			236
220	- 119			187
Oberhalbstein				
S 80	- 73	- 23	- 136	55
S 22	- 102			141
S 25	- 78	- 33	- 97	130
S 26	- 100			220
S 30	- 66	- 21	- 87	125
S 31	- 101			186
S 32	- 79	- 44	- 79	211
$S\ 33_h$	- 74	- 41	- 69	239
$S\ 33_d$	- 79	- 48	- 74	245
S 34	- 89	- 48	- 99	159
S 36	- 82	- 45	- 86	187
S 39	- 86	- 50	- 88	195
S 52	- 47	- 7	- 56	164
S 57 a	- 76	- 44	- 73	224
S 63	- 86	- 50	- 89	193
S 66	- 120			205
S 67	- 110			225
S 71	- 33	- 6	- 24	291
234	- 48	- 16	- 44	233
236	- 89	- 50	- 97	171

1) WENNER & TAYLOR (1973)
2) SAKAI & TSUTSUMI (1978)

Probe	$\delta D_{Serp.}$	δD_{H_2O} [1)]	δD_{H_2O} [2)]	T / °C
Oberengadin				
229	- 47	- 18	- 39	284
Malenco-Komplex				
245 e	- 49	- 16	- 44	235
S 86	- 31	- 9	- 18	378
S 88	- 39	- 12	- 30	294
S 93	- 63	- 37	- 54	298
S 100	- 51	- 23	- 43	283
S 104	- 48	- 24	- 36	353
S 107	- 40	- 16	- 28	353
S 111	- 99			293
250	- 23	+ 1	- 12	338
Chiavenna				
S 124	- 102			249
Geißpfad				
281	- 116			288
Mesozoikum der Tauern				
T 268	- 88	- 49	- 93	178
T 143	- 56	- 14	- 68	152
D 38	- 53	- 22	- 47	248
D 39	- 51	- 17	- 50	214
T 77/122	- 60	- 28	- 57	233
T 157	- 79	- 46	- 77	223
T 110	- 43	- 20	- 31	349
T 105	- 45	- 22	- 34	319

Probe	$\delta D_{Serp.}$	δD_{H_2O} [1)]	δD_{H_2O} [2)]	T / °C
Altkristallin der Tauern				
C	- 50	- 21	- 43	267
A	- 50	- 25	- 39	325
S 3	- 54	- 30	- 43	333
S 1	- 75	- 52	- 64	345
T 69	- 112			316
D 6	- 45	- 20	- 34	327

In Abb. 14 wurden die δD-Werte der Proben dieser Gruppe gegen die Isotopentemperaturen aus dem Serpentin-Magnetit-Geothermometer aufgetragen. Zwar kann man erkennen, daß die δD-Werte mit zunehmenden Temperaturen im Durchschnitt schwerer werden, die Werte streuen aber ziemlich stark.
Einige Proben in dieser Gruppe enthalten Lizardit bzw. Chrysotil.
In zwei Fällen handelt es sich um Kluftserpentine (in den Proben 57 a und 227).
Die Probe 211 ist ein Ophicalcit und kein richtiger Maschenserpentinit.
In der Probe S 52 kommt Antigorit vorwiegend in Äderchen, aber auch schon in der Grundmasse, neben Lizarditbändern und -maschen vor. Da das Gestein sehr inhomogen ist, kann das Mengenverhältnis von Lizardit zu Antigorit nicht abgeschätzt werden. (Auch der $\delta^{18}O$-Wert dieser Probe entspricht eher einem Antigorit-Serpentinit als einem Lizardit-Chrysotil-Serpentinit, wie in Abschnitt 4.2.9.1. erwähnt.)
Normale Lizardit-Chrysotil-Serpentinite kommen in dieser Gruppe also nicht vor.

4.2.9.2.2. Die δD-Werte der zweiten Gruppe
Die Gruppe der Serpentine mit δD-Werten von - 95 bis - 145 °/oo enthält zum größten Teil Lizardit und Chrysotil, aber auch drei Antigorite.
In dieser Gruppe der Serpentine gibt es kein Maximum bei der Verteilung der δD-Werte, vielmehr streuen die Werte auch in-

nerhalb der einzelnen Vorkommen stark (z. B. zwischen - 119 und - 143 °/oo auf der Totalp).
WENNER & TAYLOR (1974) fanden in den von ihnen untersuchten Lizardit-Chrysotil-Serpentiniten von kontinentalen Ultramafititen δD-Werte von - 59 bis - 205 °/oo. Wenn man berücksichtigt, daß Proben aus so weit nördlich gelegenen Gebieten, wie sie von WENNER & TAYLOR untersucht wurden, nicht analysiert wurden, ist es verständlich, daß extrem leichte Isotopenwerte nicht gemessen wurden.
Diese Autoren fanden nämlich einen eindeutigen Zusammenhang zwischen den δD-Werten der Lizardit-Chrysotil-Serpentinite und der geographischen Breite der Vorkommen (s. 2.5.2.), und zwar kann man eine Abnahme des D-Gehaltes von durchschnittlich 4 °/oo pro Breitengrad mit zunehmender Breite feststellen. Dieser Effekt ist für die heutige Nord-Süd-Ausdehnung der Alpen vernachlässigbar.
WENNER & TAYLOR führten diesen Zusammenhang auf den Einfluß von meteorischen Wässern zurück, die die Ultramafitite serpentinisierten, nachdem sie in größeren Erdtiefen aufgeheizt worden waren und ihre O-Isotopenzusammensetzung durch Austauschreaktionen mit isotopisch schwerem Nebengestein verändert hatten.
Trägt man die δD-Werte dieser Gruppe (nicht nur die der Lizardit-Chrysotil-Serpentinite, sondern auch die der Antigorite) gegen die topographische Höhenlage der Vorkommen auf, so kann man eine Abnahme der δD-Werte mit zunehmender Höhe feststellen (s. Abb. 15).
Da die Proben S 7, S 8, S 10, S 11 und S 111 Fallstücke sind, wurden sie bei der Berechnung der Ausgleichsgeraden nicht berücksichtigt. Die Ausgleichsgerade hat die Form

$\delta D = - 0{,}0197 \cdot h - 69{,}42$

(Standardabweichung der Steigung: $\pm\ 3{,}72 \cdot 10^{-3}$
" des Achsenabschnitts: $\pm$ 75,04).

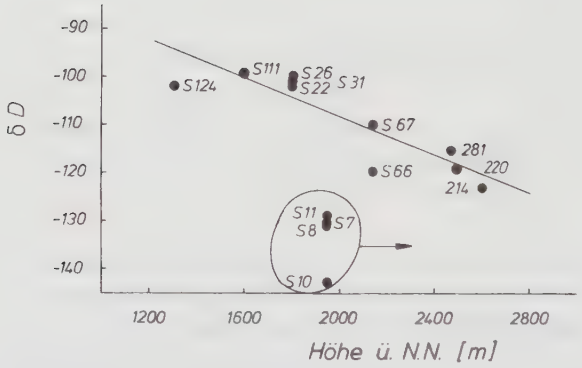


Abb. 15: δD-Werte der Serpentine der zweiten Gruppe in Abhängigkeit von der topographischen Höhenlage

Tabelle 5: Höhenlage der Serpentine der 2. Gruppe und ihre δD-Werte

Probe	Höhe (± 20 m)	δD
S 124	1313	- 102 °/oo
S 111	1600	- 99
S 22	1800	- 102
S 26	1800	- 100
S 31	1800	- 101
S 7	1950	- 130
S 8	1950	- 131
S 10	1950	- 143
S 11	1950	- 129
S 67	2140	- 110
S 66	2140	- 120
281	2470	- 116
220	2500	- 119
214	2600	- 123

(Aus welcher Höhe Probe T 69 entnommen wurde, ist mir nicht bekannt.)

EICHLER (1965) und MOSER (1972) fanden mit zunehmender Höhenlage übereinstimmend eine Abnahme des D-Gehaltes in Niederschlägen (Regen bzw. Neuschnee) von rd. 30 °/oo pro 1000 m Höhendifferenz.
Zudem stellte EICHLER (1965) eine δD-Abnahme in der H-Isotopenzusammensetzung von Sickerwässern mit der Höhe fest. Diese betrug nur ca. 2 °/oo auf je 100 m Höhenunterschied. Hier machten sich offenbar die Vermischung der Niederschläge mit älterem Grundwasser und jahreszeitliche Schwankungen bemerkbar, die zu einer Glättung der Kurve führten.
Die errechnete durchschnittliche Abnahme im D-Gehalt der Serpentinminerale von 19,7 °/oo auf 1000 m Höhendifferenz steht in sehr guter Übereinstimmung mit den Angaben von EICHLER (1965), wenn man bedenkt, daß die Regressionsgerade nur auf neun Punkten beruht.
Dies bestätigt die zuerst von WENNER & TAYLOR (1973), später auch von anderen Autoren gemachte Beobachtung, daß die H-Isotopenzusammensetzung vieler Serpentine mit den meteorischen Wässern an den Orten ihres Vorkommens zusammenhängen, zwingt jedoch zu der Schlußfolgerung, daß die D/H-Verhältnisse der Serpentine dieser Gruppe unter Oberflächenbedingungen (bei sehr niedrigen Temperaturen und reichlicher Wasserzufuhr) in neuester Zeit eingestellt wurden (jedenfalls nach der Heraushebung des Alpenorogens), insbesondere, da die Serpentin-Magnetit-Fraktionierungen keinen erkennbaren Zusammenhang mit den δD-Werten dieser Gruppe zeigen (s. Abb. 16). Die Einstellung der H-Isotopenverhältnisse in diesen Proben hat also mit der alpinen Subduktion oder Metamorphose nichts zu tun.
Zum Vergleich sind in Abb. 17 die $\delta^{18}O$-Werte derselben Serpentine gegen die topographische Höhenlage aufgetragen. Man sieht, daß hierbei kein Zusammenhang existiert.
Die Vorstellung von WENNER & TAYLOR (1973, 1974), daß Serpentinite in kontinentalen Ophiolithkomplexen im Kontakt mit aufgeheizten meteorischen Wässern serpentinisiert wurden, muß daher aufgegeben werden. Ohnehin sprechen zwei Argumente gegen die Verschiebung der $\delta^{18}O$-Werte von meteorischen Wässern:

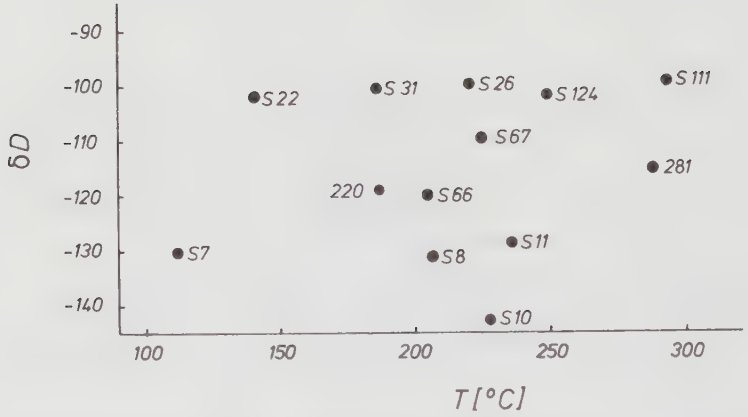


Abb. 16: δD-Werte der Serpentine der zweiten Gruppe in Abhängigkeit von der Isotopentemperatur

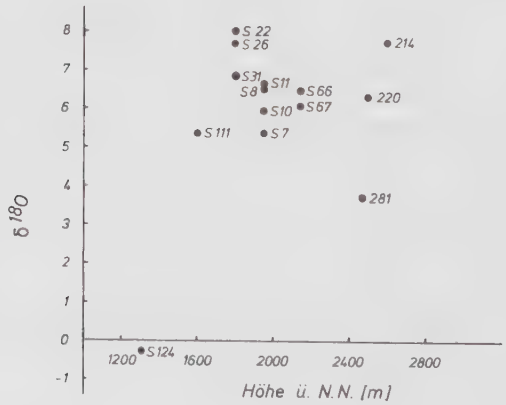


Abb. 17: $\delta^{18}O$-Werte der Serpentine der zweiten Gruppe in Abhängigkeit von der topographischen Höhenlage

1. Die notwendige Verschiebung im ^{18}O-Gehalt der Wässer wäre sehr hoch (mindestens 10 °/oo).
2. BARNES et al. (1978) fanden in den westlichen USA, daß Grundwässer in Ophiolithgebieten keine nennenswerte Veränderung im ^{18}O-Gehalt gegenüber den lokalen Niederschlagswässern aufweisen.

Die von MOSER (1972) untersuchten Niederschläge hatten in 2500 m Höhe δD-Werte von ca. - 70 bis - 80 °/oo. Serpentine, die man in dieser Höhe findet (Totalp, Geißpfad), haben δD-Werte von - 116 bis - 123 °/oo. Die Fraktionierungen zwischen Serpentin und Wasser können demnach in der gleichen Größenordnung liegen, wie sie von WENNER & TAYLOR (1973) abgeschätzt wurden (- 56 °/oo bei 15 bis 30 ° C). Die Isotopenzusammensetzungen der Quellwässer der in dieser Untersuchung bearbeiteten Gebiete sind mir jedoch nicht bekannt.

Wie man auf Abb. 15 sieht, liegen die Proben S 7, S 8, S 10 und S 11 nicht auf der Ausgleichsgeraden. Die δD-Werte streuen aber nicht sehr und sind alle leichter, als nach ihrem Fundort zu erwarten wäre. Es handelt sich hierbei jedoch um Fallstücke, die aus größerer Höhe stammen können. Wenn diese Proben tatsächlich aus 2600 oder 2700 m Höhe stammten, so paßten sie in den von den anderen Proben vorgegebenen Zusammenhang. Oberhalb des Fundpunktes dieser Proben stehen Serpentinite bis zu 2830 m Höhe an.

In Tabelle 4 wurden daher bei den Serpentinen dieser Gruppe keine δD-Werte für die koexistierenden Wässer angegeben.

Im Gegensatz zu den Angaben von WENNER & TAYLOR wurden auch in drei Antigoritproben sehr leichte δD-Werte gemessen: T 69 vom Enzingerboden (- 112 °/oo), S 111 aus der Val Sasso Bisolo (- 99 °/oo) und 281 vom Geißpfad (- 116 °/oo). In diesen Proben muß man also auch einen nachträglichen Isotopenaustausch annehmen. Dieser war jedoch nicht durchgreifend, da z. B. im Malenco-Komplex die anderen Antigorite normal schwere δD-Werte haben.

Auf die O-Isotopenzusammensetzung dieser Proben hatte der Isotopenaustausch mit den meteorischen Wässern aber keinen Ein-

fluß, da die Proben in ihren $\delta^{18}O$-Werten nicht von den übrigen (z. B. denen der Gruppe 3) abweichen.

4.2.9.2.3. Die δD-Werte der dritten Gruppe

Zwischen den beiden erstgenannten Gruppen liegt eine Anzahl Serpentine - meist Lizardit-Chrysotil-Maschenserpentine, aber auch zwei Antigorite und zwei Kluftchrysotile - mit δD-Werten zwischen - 65 und - 90 °/oo.

In der Höhe der $\delta^{18}O$-Werte oder der Serpentin-Magnetit-Isotopentemperaturen unterscheiden sie sich nicht von denen der Gruppe 2.

In einem Teil der Proben findet man - im Gegensatz zu den unter 4.2.9.2.2. aufgeführten Proben - einen Zusammenhang zwischen Serpentin-Magnetit-Isotopentemperatur und δD-Wert, und zwar so, daß die Proben mit den schwereren δD-Werten die höheren Isotopentemperaturen haben (s. Abb. 18). Diese Korrelation ist offensichtlich besser als bei den Serpentinen der Gruppe 1.

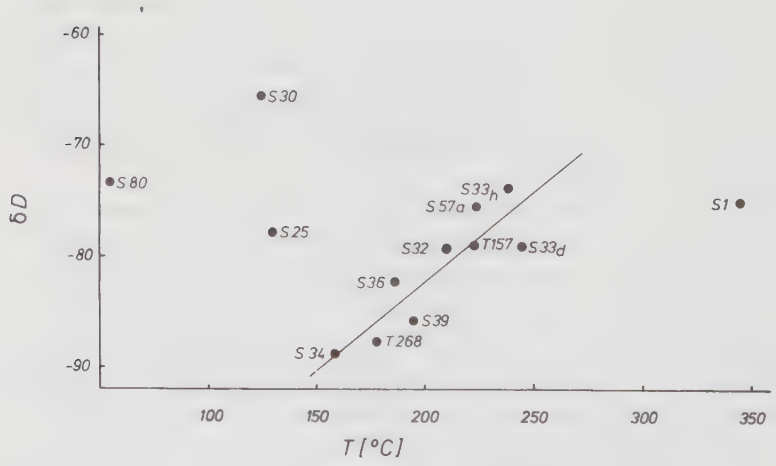


Abb. 18: δD-Werte der Serpentine der dritten Gruppe in Abhängigkeit von der Isotopentemperatur

Die beobachtete δD-Zunahme beträgt rd. 20 °/oo im Temperaturintervall von 150 bis 250 °C. Nach der Fraktionierungskurve von WENNER & TAYLOR (1973) wäre eine Zunahme von ca. 10 °/oo in diesem Temperaturbereich zu erwarten, wenn die Isotopenzusammensetzung der fluiden Phase konstant geblieben wäre. Deren Zusammensetzung muß sich also auch verändert haben, wenn die Kurve von WENNER & TAYLOR gilt.
Man erkennt, daß diese Wässer schwerer gewesen sein müssen als die meteorischen Wässer, die bei der Einstellung der D/H-Verhältnisse der 2. Gruppe eine Rolle spielten und eher mit denen vergleichbar sind, die an der Antigoritbildung beteiligt waren. Die Wässer, die man aus den Serpentinen dieser Gruppe ausrechnet, sind allerdings im Durchschnitt sowohl in ihrer $^{18}O/^{16}O$- als auch in ihrer D/H-Zusammensetzung etwas leichter als die, die mit den Antigoriten koexistierten.
Dies bedeutet, daß diese Lizardit-Chrysotil-Serpentinite ihre H-Isotopenzusammensetzungen wie die Antigorite im Kontakt mit metamorphen Wässern eingestellt haben und daß diese D/H-Verhältnisse in den Serpentinen erhalten blieben. Die δD-Werte der koexistierenden Wässer liegen zwischen - 20 und - 50 °/oo.

Der Vollständigkeit halber sind in Tabelle 4 auch die δD-Werte angegeben, die man aus der Gleichung von SAKAI & TSUTSUMI (1978) erhält. Diese Werte werden aber nicht diskutiert, da die Kurve von WENNER & TAYLOR die zutreffendere zu sein scheint (SHEPPARD, 1980). Die Wässer, die man nach SAKAI & TSUTSUMI errechnet, streuen stärker, und sie sind erheblich leichter als die, die man aus der Kurve von WENNER & TAYLOR ermittelt. In den meisten bisher untersuchten Systemen Mineral-H_2O ist das Wasser gegenüber den Mineralen an D angereichert. Wenn die Kurve von SAKAI & TSUTSUMI zuträfe, bildeten die Serpentinite hier eine Ausnahme.
Drei Proben (S 25, S 30 und S 80) gehorchen dem Zusammenhang zwischen δD-Wert und Isotopentemperatur nicht. Diese Proben weisen die niedrigsten Isotopentemperaturen in dieser Gruppe auf (55 bis 130 °C, während alle anderen Temperaturen zwischen 150 und 250 °C liegen). Es ist möglich, daß in diesen Proben die Serpentin-Magnetit-Fraktionierungen retrograd ver-

ändert wurden (entweder die $\delta^{18}O$-Werte von Serpentin, von Magnetit oder beide), ohne daß die H-Isotopenzusammensetzungen der Proben betroffen wurden.
Angesichts der Beobachtungen, die an den Serpentinen der zweiten Gruppe gemacht wurden, ist dies erstaunlich.

4.2.9.2.4. Zusammenhang zwischen Fe-Gehalt und δD-Wert in den Serpentinen

Es wurde versucht, eine Abhängigkeit zwischen den Fe-Gehalten und den H-Isotopenverhältnissen in den Serpentinen festzustellen. Nach SUZUOKI & EPSTEIN (1976) konzentrieren OH-haltige Minerale mit überwiegendem Mg-Einbau Deuterium gegenüber den eisenreicheren Mineralen einer Mischkristallreihe.
Leider konnten nur bei wenigen Proben zu den δD-Werten auch die Eisengehalte bestimmt werden. In Tabelle 6 sind Mikrosondenanalysen einiger Serpentine aufgeführt. Die Analysen der Serpentine der Proben S 22, S 25 und D 6 wurden auf die ideale Serpentinformel $Mg_6(Si_4O_{10})(OH)_8$ umgerechnet.
Die beiden Proben S 22 und S 25 (beide Lizardit/Chrysotil) haben zu niedrige Summen bei den Gewichtsprozenten.
Mögliche Gründe hierfür könnten sein:

1. höhere H_2O-Gehalte als die angenommenen 14 %
2. zu niedrig bestimmte SiO_2- und MgO-Gehalte (die zufällig im richtigen stöchiometrischen Verhältnis zueinander stehen)
3. Ersatz von Si^{4+} durch $(H^+)_4$-Gruppen in den Tetraederplätzen (nach KALOUSEK & MUTTART (1957) bis zu 5 %).

Bei den übrigen Proben lieferte die Umrechnung auf die ideale Serpentinformel systematisch zu niedrige Kationengehalte der Oktaederpositionen relativ zum Si-Gehalt. Von EVANS et al. (1976) wurde für Antigorit die Formel $Mg_{48}Si_{34}O_{85}(OH)_{62}$ benutzt, die einem durch die gewellte Struktur hervorgerufenen Si-Überschuß im Antigorit Rechnung trägt (KUNZE, 1961).
Auf diese Formel wurden daher die Analysen der übrigen Serpentine (Antigorite) umgerechnet. Bei den Analysen wurde eine Abweichung von $\pm$ 0,24 Atomen je Formeleinheit akzeptiert (relativer Fehler: $\pm$ 0,5 %).

Ein Unterschied zu den Chrysotil/Lizarditanalysen ist, daß die Summen der Gewichtsprozente nahe an 100 % kommen.
In Abb. 19 sind die δD-Werte der Serpentine gegen die Fe-Gehalte (angegeben in X_{Fe}, bezogen auf die Kationen in Oktaederpositionen) aufgetragen. Bei den Proben, an denen Doppelmessungen durchgeführt wurden, wurden die Mittelwerte des X_{Fe} aus beiden Analysen genommen.

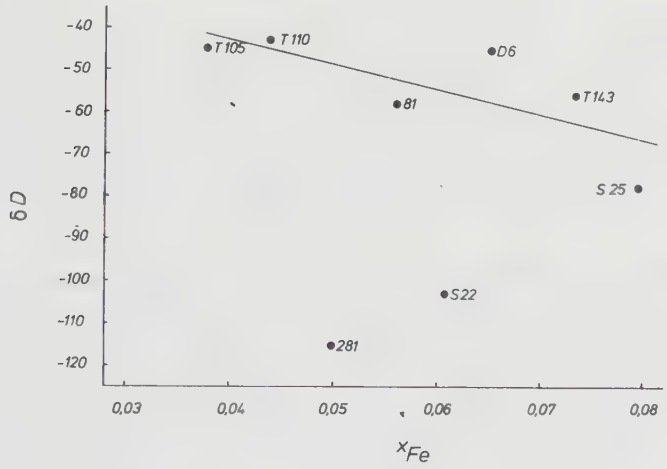


Abb. 19: δD-Werte der Serpentine in Abhängigkeit von den Eisengehalten

Bei den Antigoriten der Tauern, die die typischen schweren δD-Werte von Antigorit haben, und dem Serpentin S 25 von Mulegns kann man von einer durchschnittlichen Zunahme der δD-Werte mit zunehmendem Fe-Einbau sprechen. Dies ist der nach SUZUOKI & EPSTEIN (1976) zu erwartende Zusammenhang. Die Korrelation ist allerdings schlecht. Man errechnet eine Regressionsgerade der Form

$\delta D = - 590{,}48 \cdot X_{Fe} - 18{,}96$

(Standardabweichung der Steigung: $\pm$ 268,45
" des Achsenabschnitts: $\pm$ 9124,73).

Tabelle 6: Chemische Analysen von Serpentinen

	S 22	S 25	D 6	281	T 143	T 143
SiO_2	36,07	35,70	42,02	40,89	40,08	40,25
Al_2O_3	2,01	3,42	0,78	3,77	4,12	5,30
FeO	4,13	5,54	4,99	4,32	5,57	5,13
MgO	34,74	34,64	39,23	38,39	35,61	36,23
CaO	-	-	-	-	0,04	0,01
Na_2O	-	-	0,02	0,05	-	-
K_2O	-	-	-	-	0,04	0,03
TiO_2	0,24	0,15	0,04	0,03	0,07	-
MnO	0,01	0,02	0,12	0,09	0,13	0,07
Cr_2O_3	-	-	-	0,03	-	0,57
H_2O	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00
Σ	91,20	93,47	101,20	101,57	99,66	101,59
Atome / Formeleinheit						
Si	3,85	3,73	3,97	31,74	31,96	31,36
Al^{IV}	0,15	0,27	0,03	2,26	2,04	2,64
Al^{VI}	0,10	0,15	0,06	1,18	1,84	2,22
Fe^{2+}	0,37	0,48	0,39	2,40	3,72	3,34
Mg	5,52	5,40	5,52	44,40	42,32	42,06
Ca	-	-	-	-	0,04	-
Na	-	-	-	0,08	-	-
K	-	-	-	-	0,04	0,02
Ti	0,02	0,01	-	0,02	0,04	-
Mn	-	-	0,01	0,06	0,08	0,04
Cr	-	-	-	0,02	-	0,36
Σ	10,01	10,04	9,98	82,16	82,08	82,04
X_{Fe}	0,0607	0,0795	0,0651	0,0498	0,0774	0,0695

	T 110	T 110	T 105	T 105	81	81
SiO_2	40,41	41,95	41,75	42,37	38,27	40,60
Al_2O_3	3,12	2,99	3,20	1,94	8,33	6,38
FeO	3,21	3,13	3,07	2,45	4,13	4,18
MgO	36,99	38,18	37,68	38,96	35,10	37,54
CaO	0,04	0,01	-	0,05	0,02	-
Na_2O	0,03	-	-	-	-	-
K_2O	0,04	-	0,08	0,08	0,03	0,05
TiO_2	-	0,03	-	0,01	0,01	0,06
MnO	0,11	0,09	0,10	0,07	0,03	-
Cr_2O_3	0,32	-	-	-	-	0,03
H_2O	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00
Σ	98,27	100,38	99,88	99,93	99,92	102,84
Atome / Formeleinheit						
Si	32,38	32,70	32,72	33,10	30,18	30,96
Al^{IV}	1,62	1,30	1,28	0,90	3,82	3,04
Al^{VI}	1,34	1,44	1,68	0,90	3,92	2,70
Fe^{2+}	2,16	2,04	2,02	1,60	2,72	2,66
Mg	44,20	44,36	44,02	45,38	41,26	42,68
Ca	0,04	-	-	0,04	0,02	-
Na	0,04	-	-	-	-	-
K	0,04	-	0,08	0,08	0,04	0,04
Ti	-	0,02	-	-	-	0,04
Mn	0,08	0,06	0,06	0,04	0,02	-
Cr	0,02	-	-	-	-	0,02
Σ	81,92	81,92	81,86	82,04	81,98	82,14
X_{Fe}	0,0449	0,0426	0,0422	0,0333	0,0567	0,0553

Tabelle 7: X_{Fe} und δD-Werte von Serpentinen

Probe	X_{Fe}	δD
S 22	0,0607	- 102
S 25	0,0795	- 78
D 6	0,0651	- 45
281	0,0498	- 116
T 143	0,0734	- 56
T 110	0,0438	- 43
T 105	0,0378	- 45
81	0,0560	- 58

Die Proben S 22 von Mulegns und 281 vom Geißpfad folgen diesem Trend nicht. In beiden Fällen handelt es sich um nachträglich eingestellte δD-Werte (s. 4.2.9.2.2.). Sie wurden bei der Berechnung der Geraden nicht berücksichtigt.
Auch hierbei kann man also Serpentine mit δD-Werten, die bei der Bildung der Minerale eingestellt und beibehalten wurden, von solchen, deren H-Isotope ausgetauscht wurden, unterscheiden.

4.2.10. Die $\delta^{18}O$-Werte von Magnetit

Magnetit bildet sich bei der Serpentinisierung vorwiegend aus dem Fe-Gehalt der Silikate (Pyroxene, Olivin). Der so entstandene Magnetit ist sehr feinkörnig (einige µm) im Serpentin verteilt oder in kleinen Anhäufungen angereichert, z. B zeilenförmig entlang von Korngrenzen oder in Lizarditbändchen.
Mit zunehmendem Serpentinisierungsgrad nimmt der Anteil dieses Magnetits zu. Bei zunehmender Metamorphose (Antigoritbildung) erfolgt eine Sammelkristallisation dieses Magnetits, wobei etwas größere Kristalle (ca. 0,05 mm) entstehen, häufig mit idiomorphen Begrenzungen.
Bei weiterem Anstieg des Metamorphosegrads (Bildung von metamorphem Olivin und Pyroxen) wird dieser Magnetit wieder weitgehend aufgezehrt und das Eisen in die Gitter von Olivin und Pyroxen eingebaut. Der Prozeß geht so weit, daß in hochgradig metamorphen Bereichen Magnetit fast nicht mehr auftritt.

Magnetit bleibt also bei der Metamorphose der Serpentinite nicht inert, sondern kristallisiert um, wobei daß Ausmaß der Umwandlung kaum abzuschätzen ist.
Die primären Mantelgesteine enthalten Chromspinell, der unter den bei der Serpentinisierung herrschenden niedrigen Temperaturen instabil ist. Dieser Spinell bildet größere (etwa bis 1,5 mm große) Kristalle, die bereits korrodiert sind: Sie zeigen eingebuchtete Umrisse und sind in Bruchstücke zerlegt.
DIETRICH (1972) wies durch Auflichtmethoden und Mikrosondenanalysen nach, daß der Spinell langsam von Magnetit verdrängt wird und zum Rand hin Fe-reicher und Cr-ärmer wird.
Der äußere Rand kann dann aus fast reinem Magnetit bestehen, in der Mitte scheint gelegentlich noch brauner Spinell durch.

Bei fortschreitender Umwandlung können diese Spinelle in eine Anhäufung von Magnetitkörnern umgewandelt werden, oft eingebettet in Chloritaggregate.
Der nächste Schritt dieser Umwandlung besteht in einer Rekristallisation des Magnetits, wobei die rundlichen Formen durch Oktaederflächen ersetzt werden.
Man mißt also bei der O-Isotopenanalyse Durchschnittswerte von Magnetiten der verschiedenen Stadien, die sich mit Sicherheit in ihren $\delta^{18}O$-Werten unterscheiden.
Magnetit war in allen Fällen das Mineral mit den leichtesten $^{18}O/^{16}O$-Verhältnissen.
WENNER & TAYLOR (1971) unterschieden die Lizardit-Chrysotil-Serpentinite nach "normal" und "anomal".
Als "normal" wurden die Lizardit-Chrysotil-Serpentinite bezeichnet, deren Magnetit im wesentlichen aus Fe_3O_4 bestand. "Anomal" wurden Serpentinite genannt, deren Magnetite unterschiedliche Cr_2O_3-Gehalte hatten. In diesen Gesteinen streuten die $\delta^{18}O$-Werte der Serpentine und Magnetite stärker als in den "normalen" Serpentiniten. Die $\Delta_{Serp.-Magn.}$-Werte, die in den "normalen" Serpentiniten 15,1 bis 12,9 betrugen, lagen in den "anomalen" bei nur 10,5 bis 4,9 °/oo.
Diese Einteilung, die auf Mikrosondenanalysen beruht, mit denen die chemische Homogenität der Magnetitproben kontrolliert wurde, konnte in dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Es

war leider nicht möglich, gute Mikrosondenanalysen von Magnetit zu erhalten.

Alle von WENNER & TAYLOR (1971) untersuchten Magnetitproben aus "normalen" kontinentalen Lizardit-Chrysotil-Serpentiniten hatten $\delta^{18}O$-Werte von - 6,1 bis - 4,6 °/oo. Die Werte in "anomalen" Serpentiniten reichten von - 5,6 bis + 0,8 °/oo.

Die in dieser Arbeit untersuchten $\delta^{18}O$-Werte von Magnetit in Lizardit-Chrysotil-Serpentiniten schwanken in den Zentralalpen von - 7,7 (S 7) bis - 1,0 °/oo (S 26), in den Ophicalciten vom Reckner wurden Werte von + 1,2 bis + 3,6 °/oo gemessen. Probe S 124 von Chiavenna, die teilweise retrograd serpentinisiert wurde, hat ein $\delta^{18}O_{Magn.}$ von nur - 8,15 °/oo.

Die von WENNER & TAYLOR (1971) beobachteten einheitlichen Werte für $\delta^{18}O_{Magn.}$ und $\Delta_{Serp.-Magn.}$ innerhalb eines Vorkommens konnten in den Alpen nicht festgestellt werden.

Es zeigt sich in Dünnschliffbeobachtungen, daß infolge der Inhomogenität der Gesteine durchaus Serpentinite mit höherem und geringerem Chromspinellgehalt nebeneinander vorkommen können. Da aber der Chromspinellgehalt auch in den Proben, die eine für Lizardit-Chrysotil-Serpentinite relativ kleine Isotopenfraktionierung zwischen Serpentin und Magnetit aufweisen, sehr gering ist (s. 3.8.), ist eine Verfälschung der $\delta^{18}O$-Werte durch Chromspinell unwahrscheinlich. Eher ist in diesen Fällen eine Serpentinisierung bei etwas höheren Temperaturen anzunehmen.

Vergleicht man die $\delta^{18}O$-Werte der Magnetite in den einzelnen Gebieten (Totalp: - 7,7 bis - 1,6 °/oo; Lizardit-Chrysotil-Serpentinite von Oberhalbstein und Engadin: - 6,1 bis - 1,0 °/oo; Antigorit-Serpentinite von Oberhalbstein und Engadin: - 3,14 bis + 0,2 °/oo; Antigorit-Serpentinite aus dem Malenco-Komplex: - 3,29 bis - 1,2 °/oo), so kann man einen geringen durchschnittlichen Anstieg der $\delta^{18}O$-Werte des Magnetits mit zunehmenden Metamorphosetemperaturen feststellen. Die Streubereiche decken sich nur ungefähr mit den von WENNER & TAYLOR gefundenen. Die $\delta^{18}O$-Werte der Magnetite aus Antigorit-Serpentiniten sind im Mittel etwas leichter als die aus den Proben von WENNER & TAYLOR (1971).

4.3. Die Isotopenfraktionierungen zwischen den Mineralen

4.3.1. Kriterien für die Ermittlung von Isotopengleichgewichten

Von JAVOY et al. (1970) wurde eine Methode angegeben, wie man graphisch ein Isotopengleichgewicht zwischen jeweils drei Mineralen in einem Gestein nachweisen kann. Dieses Verfahren konnte in dieser Untersuchung jedoch nicht angewandt werden.

Nur selten konnten in mehr als zwei Gesteinen drei gleiche Phasen abgetrennt werden, bei denen nicht von vornherein klar war, daß es sich um Ungleichgewichte handelte (z. B. zwei alpin gebildete Minerale und eine reliktische Phase).
In den Fällen, wo es gelang, drei Minerale zu separieren, die eventuell im Isotopengleichgewicht standen, waren aber die Fraktionierungskurven, deren Parameter für die Darstellung benötigt werden, nicht bekannt.
Es bietet sich an, Magnetit, der in den Ultramafititen fast immer (außer in den höchsttemperierten Paragenesen) auftritt, als Referenzmineral für die Isotopenfraktionierungen zu nehmen. Gerade für Magnetit existieren aber mehrere Fraktionierungskurven für die Gleichgewichtseinstellung mit Wasser, die untereinander differieren (s. Abb. 8). Insbesondere verläuft die Kurve von BECKER (1971) bei niedrigen Temperaturen nicht proportional $1 / T^2$. Es ist auch stets zu prüfen, ob Magnetit tatsächlich im Isotopengleichgewicht mit den anderen Mineralen steht.
DEINES (1977) zeigte zudem, daß in Paragenesen von drei Mineralen durch bestimmte Einflüsse (z. B. zufällige Korrelationen oder retrograde Effekte) ein Isotopengleichgewicht vorgetäuscht werden kann.
Es wurde daher in den einzelnen Fällen anhand petrographischer Kriterien und der Höhe und Übereinstimmung von Isotopentemperaturen die Gleichgewichtseinstellung geprüft.

4.3.2. Die O-Isotopenfraktionierungen zwischen Serpentin und Magnetit

Da noch kein experimentell bestimmtes Isotopengeothermometer für das System Serpentin-Magnetit existiert, wird in dieser Arbeit das Geothermometer von WENNER & TAYLOR (1971) verwendet (s. 2.3.4.), das aus Isotopenfraktionierungen zwischen anderen Mineralpaaren abgeleitet wurde.
Außerdem gibt es noch die Möglichkeit, die Serpentin-H_2O-Kurve von WENNER & TAYLOR (1971) mit einer der verschiedenen Magnetit-H_2O-Kurven zu kombinieren.
Die Serpentin-H_2O-Kurve liefert zusammen mit der von BECKER (1971) bei niedrigen Temperaturen Übereinstimmung auf 30 ^{o} C, bei höheren Temperaturen auf etwa 50 ^{o} C, verglichen mit den Temperaturen, die man aus dem Serpentin-Magnetit-Geothermometer erhält.
Da die Serpentin- (bzw. Chlorit-)Wasser-Kurve nur eine Abschätzung ist, ist diese Übereinstimmung gut. Die Verwendung anderer Magnetit-H_2O-Kurven ergäbe Geothermometer, die deutlich höhere Temperaturen lieferten. Die Extrapolation dieser Kurven zu niedrigeren Temperaturen scheint mir aber nicht zulässig zu sein, da der Verlauf der BECKER'schen Kurve zeigt, daß man bei niedrigen Temperaturen mit wieder abnehmenden Fraktionierungen zwischen Magnetit und Wasser rechnen muß (s. Abb. 8).
Bei den Serpentin-Magnetit-Isotopenfraktionierungen (die in Abb. 20 zusammengestellt sind) beobachtet man generell, daß die nach dem Isotopengeothermometer von WENNER & TAYLOR (1971) berechneten Temperaturen deutlich niedriger sind als die Temperaturen, die die Metamorphose in den jeweiligen Gebieten erreichte. Dies trifft auf alle Metamorphosegrade zu, auch auf die schwächsten (z. B. auf der Totalp).
Zwar findet man in höhergradig metamorphen Antigorit-Serpentiniten auch höhere Isotopentemperaturen, diese erreichen die Höchsttemperaturen der Metamorphose jedoch auch nicht.
Von WENNER & TAYLOR (1974), die dieselben Beobachtungen an den von ihnen untersuchten Proben machten, wurden die verschiedenen Möglichkeiten diskutiert, wie es zu dieser Diskrepanz

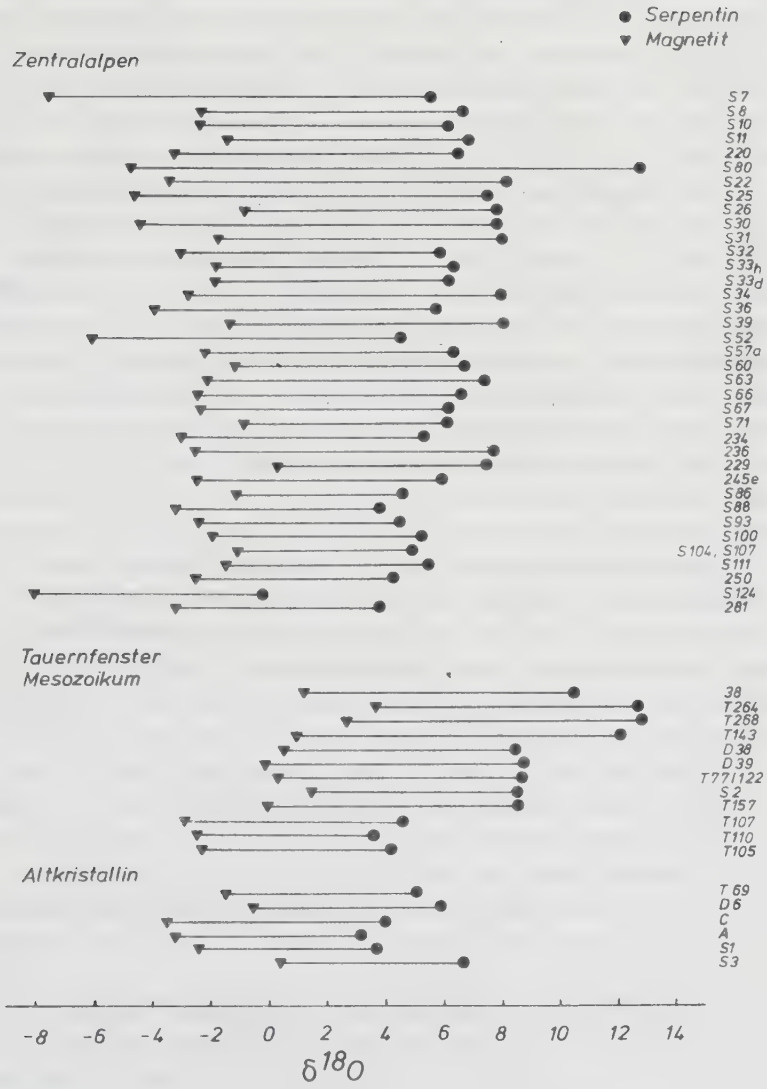


Abb. 20: O-Isotopenfraktionierungen zwischen Serpentin und Magnetit

kommen kann. Sie nahmen als wahrscheinlich an, daß die O-Isotopenfraktionierung zwischen Serpentin und Magnetit bei der Bildung der Minerale eingestellt und nachträglich während des weiteren Temperaturanstiegs bei der Metamorphose und der anschließenden Abkühlung nicht mehr verändert wurde.
Die Antigorit-Serpentinite unterscheiden sich erwartungsgemäß in ihren Isotopentemperaturen von den Lizardit-Chrysotil-Serpentiniten: Die niedrigste Isotopentemperatur aus einer Antigorit-Magnetit-Fraktionierung in den Zentralalpen beträgt 228 $^{\circ}$ C (Probe 245 e aus dem Steinbruch Clef am Ostende des Malenco-Komplexes), die höchste 378 $^{\circ}$ C (Probe S 86 in der Val Malenco). In den Tauern wurden in den Antigorit-Serpentiniten Isotopentemperaturen von 152 bis 333 $^{\circ}$ C gefunden.
Die höchste von WENNER & TAYLOR (1971) bestimmte Temperatur an einem metamorphen Serpentinit war 460 $^{\circ}$ C.
Die Bildungstemperaturen für die Lizardit-Chrysotil-Serpentinite schwanken zwischen 55 und 245 $^{\circ}$ C. Vergleicht man die hier gewonnenen Werte mit den von WENNER & TAYLOR (1971) ermittelten aus kontinentalen Ophiolithkomplexen (85 - 115, höchstens aber 185 $^{\circ}$ C), so liegen die Isotopentemperaturen der alpinen Lizardit-Chrysotil-Serpentinite im Mittel deutlich höher. Der Temperaturbereich stimmt aber mit dem Stabilitätsbereich von Chrysotil überein, der sich nach EVANS et al. (1976) bei ca. 300 $^{\circ}$ C in Antigorit umwandelt. (Die Probe S 80, die die extrem niedrige Isotopentemperatur von 55 $^{\circ}$ C liefert, ist möglicherweise nicht mehr frisch, alle anderen Isotopentemperaturen liegen oberhalb 110 $^{\circ}$ C.)
In 4.2.10. wurde erwähnt, daß Magnetit bei der Metamorphose umkristallisieren kann. Verschiebungen in den $^{18}O/^{16}O$-Verhältnissen von Magnetit wirken sich natürlich auf die Isotopenfraktionierungen zwischen Serpentin und Magnetit aus. Pigmentartig feinverteilter Magnetit in Lizardit-Chrysotil-Serpentiniten ist durch seine geringe Korngröße (großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen) sicher eher für einen Isotopenaustausch anfällig als gröber kristallisierter Magnetit. Je nach den Bedingungen, bei denen dieser Austausch durch Diffusion stattfindet, wird sich der Magnetit an ^{18}O an- oder abreichern.

Magnetit kann leicht verwittern, und sein Fe^{2+} / Fe^{3+}-Verhältnis beträgt nicht immer 1 : 2, wie Schwierigkeiten bei der Fe-Bestimmung mit der Mikrosonde zeigten. Die Verwitterung dürfte zu leichteren $\delta^{18}O$-Werten führen.
^{18}O-Anreicherungen sind zu erwarten durch die Sammelkristallisation des Magnetits, durch fortschreitende Serpentinisierung bei höheren Temperaturen, bei der weiterhin Magnetit ausgeschieden wird, und durch größere Gehalte von Chromspinell in den Präparaten, der $\delta^{18}O$-Werte von rd. + 3 bis + 4 °/oo hat (WENNER & TAYLOR, 1971; TAYLOR, 1968). Man berechnet in diesen Fällen aus den Serpentin-Magnetit-Fraktionierungen Temperaturen, die zwischen der ursprünglich niedrigeren Serpentinisierungstemperatur und den bei der Metamorphose erreichten Höchsttemperaturen liegen. Diese Effekte erklären möglicherweise, warum die Isotopentemperaturen den Metamorphosegrad nicht erreichen.
Aber auch retrograde Einstellungen der Isotopengleichgewichte sind nicht völlig auszuschließen. Außerdem können Lizardit und Chrysotil wegen ihrer geringen Korngröße eventuell ihre O-Isotopenzusammensetzungen auch verändern.
Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, daß Magnetit, der sich bei der Serpentinisierung bildet, sich zunächst nur im Isotopengleichgewicht mit Lizardit und Chrysotil befindet. Trotz der Umkristallisation des Magnetits kommt es bei der Umwandlung zu Antigorit wohl nicht zu einer Isotopengleichgewichtseinstellung zwischen Antigorit und Magnetit.
Die zu niedrigen Isotopentemperaturen können also die verschiedensten Ursachen haben, und es ist nicht möglich, die einzelnen Faktoren quantitativ zu erfassen.

4.3.3. Unterschiede in den Isotopenzusammensetzungen von Kluftfüllungen und Grundmasseserpentinen

Nur an wenigen Mineralpaaren aus Graubünden konnten die Isotopenverhältnisse von benachbarten Kluftserpentinen und Grundmasseserpentinen studiert werden.

Die Hauptschwierigkeit bei der Probennahme war, unverwittertes Material zu erhalten, da besonders die tektonisch stark zerscherten Lizardit-Chrysotil-Serpentinite den Oberflächeneinflüssen stark ausgesetzt waren. Versuche, aus geäderten Serpentiniten zwei Generationen Serpentin mechanisch voneinander zu trennen, mißlangen, da die Körner oft schon teilweise verwittert waren. Während man Verwitterungskrusten von vielen anderen Mineralen durch Kochen mit Oxalsäure beseitigen kann, ist diese Methode bei Serpentin nicht anwendbar, weil er sich dabei zersetzt.
Die hier untersuchten Klüfte hatten Mächtigkeiten von mindestens 1 cm.

Tabelle 8: Isotopenwerte der Grundmasse- und Kluftserpentine

Grundmasse			Kluft		
Probe	$\delta^{18}O$	δD	Probe	$\delta^{18}O$	δD
214	+ 7,7	- 123	213 b	+ 8,2	- 76
S 33_{dkl}	+ 6,0	- 79	S 33_{hell}	+ 6,15	- 74
S 57 a	+ 6,2	- 76	S 57 a	+ 6,55	- 53
229	+ 7,35	- 47	227	+ 7,75	- 43

Bei der Probe 229 handelt es sich um Antigorit, bei den anderen um Lizardit und Chrysotil. (Das Röntgendiagramm der Probe 227 war allerdings nicht sehr charakteristisch.)
Bei der Probe 213 b (Totalp) handelt es sich um einen Kluftserpentin und bei Probe 214 um eine Probe aus dem benachbarten Gestein, die nur wenige cm von der Kluft entfernt genommen wurde. Bei beiden war es nicht möglich, Serpentin-Magnetit-Fraktionierungen zu messen: 213 b enthielt keinen Magnetit, 214 enthielt zuwenig für eine Isotopenanalyse, so daß keine Bildungstemperaturen berechnet werden konnten.
Bei den Proben S 57 a (Gruba) und S 33 (Val Starschagns) konnten Kluft- und Matrixserpentin aus einem Handstück analysiert werden.
Die Proben 229 und 227 entstammen demselben Aufschluß von Furtschellas im Oberengadin.

Man sieht in Tabelle 8, daß die Kluftfüllungen in allen untersuchten Fällen sowohl in ihren $\delta^{18}O$- als auch in ihren δD-Werten schwerer als das umgebende Gestein sind.
MAGARITZ & TAYLOR (1974) analysierten Chrysotiladern in Lizardit-Serpentinit, die in ihren $\delta^{18}O$- oder δD-Werten schwerer waren als die Matrix, während Lizarditadern in einer Grundmasse aus Lizardit sich isotopisch nicht von dieser unterschieden. Eine Antigoritader war isotopisch ganz anders zusammengesetzt (leichtere $\delta^{18}O$- und schwerere δD-Werte) als alle anderen Serpentine, die die Ader umgaben.

Möglichkeiten, wie es zu den schwereren $\delta^{18}O$-Werten in den Klüften kommen kann:

1. Isotopenaustausch mit einer fluiden Phase schwererer O-Isotopenzusammensetzung bei gleicher Temperatur.
   Dies kann eintreten, wenn zu einem späteren Zeitpunkt andere Wässer Zutritt zum Gestein haben, da die Klüfte jünger sind als das umgebende Gestein.
2. Austausch mit einer fluiden Phase gleicher Isotopenzusammensetzung bei niedrigerer Temperatur.
   Unterhalb 300 °C, wo die Reaktionen wahrscheinlich stattfanden, ist Serpentin isotopisch schwerer als das koexistierende Wasser. Diese Fraktionierung nimmt mit abnehmender Temperatur zu. Eine Veränderung von 0,15 bis 0,4 °/oo (beobachtete Differenzen) entsprächen allerdings einer Temperaturabsenkung von nur 10 bis 20 °C.
3. Austausch bei gleicher Temperatur und Isotopenzusammensetzung der fluiden Phase bei einem erhöhten Verhältnis von Wasser : Gestein.
   Dieses Verhältnis ist gegeben durch

$$\frac{w}{r} = \frac{\delta r_i - \delta r_f}{\delta w_f - \delta w_i}$$ (WENNER & TAYLOR, 1973)

   r: Isotopenzusammensetzung des Gesteins
   w: " der fluiden Phase
   i: " zu Beginn der Reaktion
   f: " am Ende der Reaktion.

Bei konstantem Nenner ergibt sich ein höherer $\delta^{18}O$-Wert für Serpentin, wenn der Wasserdurchfluß erhöht wird. Dies ist in Klüften der Fall.

Möglichkeiten, wie es zu den schwereren δD-Werten in den Klüften kommen kann:

1. Austausch mit einer fluiden Phase schwererer Isotopenzusammensetzung bei gleicher Temperatur.
2. Austausch mit Wässern gleicher Isotopenzusammensetzung bei höheren Temperaturen.
   Nach der D/H-Fraktionierungskurve von WENNER & TAYLOR (1973) ist Serpentin stets leichter in Bezug auf seine H-Isotopenzusammensetzung als das koexistierende Wasser. Die Fraktionierung zwischen den beiden Phasen nimmt mit steigenden Temperaturen ab.
3. Nachträglicher H-Isotopenaustausch im Grundmasseserpentin (z. B. in 214, s. 4.2.9.2.2.). Dieser ist vermutlich in den Klüften erschwert, da die Kluftserpentine aus größeren Kristallen bestehen.

(Ein w / r-Verhältnis kann nicht diskutiert werden, da δr_i nicht definiert werden kann.)

Da sich die Sauerstoff- und Wasserstoffisotope unter den Punkten 2 entgegengesetzt verhalten, sind die schwereren Isotopenwerte der Kluftserpentine wohl auf sich ändernde Isotopenzusammensetzungen der fluiden Phasen in den Klüften zurückzuführen.

4.3.4. Die O-Isotopenfraktionierungen zwischen Serpentin und Chlorit

Die O-Isotopenfraktionierung zwischen Serpentin und Chlorit sollte aufgrund der chemischen Ähnlichkeit der beiden Minerale O betragen (WENNER & TAYLOR, 1971).

Nur in einem Fall (T 107 mit $\delta^{18}O_{Antigorit} = + 4{,}5$ und $\delta^{18}O_{Chlorit} = + 4{,}2$ °/oo) wurden beide Minerale in einem Gestein nebeneinander gemessen. Die Isotopenwerte stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit überein. Die Minerale stehen also im Isotopengleichgewicht.

4.3.5. Die O-Isotopenfraktionierungen zwischen Serpentin und Calcit

Die Isotopenwerte der Ophicalcite 38, T 264 und T 268 vom Reckner, 211 von der Totalp und S 71 von der Septimerpaßstraße sind in Tabelle 9 wiedergegeben. Bei Probe 211 konnte keine Isotopentemperatur aus dem Serpentin-Magnetit-Geothermometer angegeben werde, da der $\delta^{18}O$-Wert des Magnetits nicht bestimmt werden konnte.

Tabelle 9: O-Isotopenfraktionierungen zwischen Serpentin und Calcit

Probe	$\delta^{18}O_{Cc}$	$\delta^{18}O_{Serp.}$	1000 lnα	T (^{o} C)[1]	T (^{o} C)[2]
38	+ 16,3	+ 10,4	5,82	201	279
T 264	+ 18,5	+ 12,6	5,81	210	279
T 268	+ 18,6	+ 12,7	5,81	178	279
211	+ 16,0	+ 8,15	7,76		180
S 71	+ 11,55	+ 6,0	5,50	291	302

$T^{1)}$: Isotopentemperatur aus der Serpentin-Magnetit-Fraktionierung

$T^{2)}$: Isotopentemperatur aus der Calcit-Serpentin-Fraktionierung

Als Calcit-Serpentin-Isotopentemperaturen wurden in der Tabelle diejenigen Temperaturen angegeben, die man aus der Kombination der Calcit-H_2O-Fraktionierungskurve von O'NEIL et al. (1969) und der Serpentin-H_2O-Kurve von WENNER & TAYLOR (1971) errechnet ($1000 \ln\alpha_{Cc\text{-}Serp.} = 1{,}22 \cdot 10^6 / T^2 + 1{,}81$).
Diese Isotopentemperaturen lassen sich ganz gut mit den Metamorphosegraden korrelieren. Die größte Isotopenfraktionierung zwischen Calcit und Serpentin findet man auf der Totalp, die den niedrigsten Metamorphosegrad von den drei Lokalitäten aufweist.
Die Ophicalcite des Reckners und das Gestein aus dem Oberhalbstein haben fast die gleiche Fraktionierung. Die Temperaturen, die bei der Metamorphose herrschten, kann man zwar nicht ge-

nau angeben, sie dürften aber in beiden Vorkommen bei etwa 300 °C liegen. Die Serpentin-Magnetit-Isotopentemperatur von 291 °C in Probe S 71 stimmt hiermit im Rahmen der Meßgenauigkeit überein. Am Reckner sind die Serpentin-Magnetit-Fraktionierungen zwar niedriger, aus den Calcit-Magnetit-Fraktionierungen erhält man hier aber auch Temperaturen von durchschnittlich 300 °C.
Es ist daher wahrscheinlich, daß während der alpinen Metamorphose eine Isotopengleichgewichtseinstellung zwischen Serpentin und Calcit stattgefunden hat. Hierfür spricht auch, daß die Calcite in den Ophikarbonaten gegenüber marinen Calciten an ^{18}O abgereichert sind und demnach ihre ursprüngliche Isotopenzusammensetzung nicht erhalten blieb.
In Abschnitt 4.1.2.1.1. wurde schon auf die auffallende Übereinstimmung der Fraktionierungen zwischen Serpentin und Calcit in den Proben vom Reckner hingewiesen, die unabhängig von den einzelnen $\delta^{18}O$-Werten der verschiedenen Proben ist.
Dieses Calcit-Serpentin-Geothermometer scheint also besser als viele andere in dieser Arbeit verwendeten Fraktionierungskurven den tatsächlichen Metamorphosegrad wiederzugeben.
Dies ist eigentlich erstaunlich, da man annehmen könnte, daß Calcit seine Isotope auch retrograd ausgetauscht haben könnte, wie dies in Experimenten von O'NEIL et al. (1969) der Fall war. Eine mögliche Erklärung für die Tatsache, daß die $\delta^{18}O$-Werte erhalten blieben, besteht darin, daß in den Hydrothermalversuchen fluide Phase stets im Überschuß vorhanden war. Es ist möglich, daß bei der Abkühlung der Gesteine zwischen den Korngrenzen der Minerale kein Wasser mehr vorhanden war und daß dies den retrograden Isotopenaustausch verhindert hat.

4.3.6. Die O-Isotopenfraktionierungen zwischen Serpentin und Titanklinohumit

Da Antigorit und Titanklinohumit etwa den gleichen Stabilitätsbereich haben, könnten sie gleichzeitig und im Isotopengleichgewicht gebildet worden sein.
Für Titanklinohumit existiert auch noch keine Fraktionierungskurve. Schätzt man jedoch aus den Bindungsverhältnissen (WEN-

NER & TAYLOR (1971) eine Titanklinohumit-H_2O-Fraktionierung ab:
$1000 \ln\alpha = 1{,}13 \cdot 10^6 / T^2 - 5{,}03$
und kombiniert sie mit der Serpentin-H_2O-Kurve zu einer Gleichung der Form
$1000 \ln\alpha_{Serp.-Ti-Klinohumit} = 0{,}43 \cdot 10^6 / T^2 + 0{,}33$,
so findet man, daß bei 400 °C Serpentin um 1,3 °/oo, bei 350 °C um 1,44 °/oo schwerer als Titanklinohumit sein sollte.

Tatsächlich findet man in Probe D 38 von Gumbachkreuz im Dorfertal, daß Titanklinohumit um 1,5 °/oo gegenüber Antigorit an ^{18}O abgereichert ist. Diese Übereinstimmung kann aber auch zufällig sein, da die Abschätzung von Fraktionierungskurven aus den Bindungsanteilen der Minerale nur einen Anhaltspunkt darstellen kann und keine zuverlässige Methode ist.
Diese Fraktionierung ist nur wenig größer als die zwischen Antigorit und Olivin im Steinbruch Chiesa (Malenco-Komplex). Die strukturelle und chemische Ähnlichkeit von Olivin und Titanklinohumit führt offenbar auch zu ähnlichen Eigenschaften bei den Isotopenverhältnissen.
Die Temperatur der Gleichgewichtseinstellung zwischen Antigorit und Titanklinohumit in dieser Probe sind nicht bekannt. Von ABRAHAM et al. (1974) wird der Metamorphosegrad des südlichen Dorfertales mit " Grünschieferfazies" (also ca. 350 bis 500 °C (WINKLER, 1974)) angegeben. O-Isotopentemperaturen von HOERNES & FRIEDRICHSEN (1974) lagen bei mindestens 415 °C in einer Probe von Hinterbichl, während die Isotopentemperaturen in einem Prasinit von Gumbachkreuz bereits bei 520 bis 550 °C lagen. So hohe Temperaturen sind aber für den Serpentinit D 38 unwahrscheinlich, da die obere Stabilitätsgrenze von Titanklinohumit bereits bei 520 °C erreicht ist (TROMMSDORFF & EVANS, 1980). Die Titanklinohumitbildung erfolgte offenbar zu einem anderen Zeitpunkt als die Einstellung der Calcit-Magnetit- und Albit-Magnetit-Gleichgewichte in den Proben von HOERNES & FRIEDRICHSEN (1974).

4.3.7. Die O-Isotopenfraktionierung zwischen Amphibol und Magnetit

In Probe T 107 kann man eine Isotopentemperatur von 416 °C aus dem Amphibol-Magnetit-Geothermometer von BOTTINGA & JAVOY (1975) ausrechnen. Diese Temperatur ist als Bildungstemperatur für Tremolit jedoch zu niedrig, da er sich bei mittleren Drücken erst bei ca. 500 °C bildet (EVANS, 1977).
Es kommen mehrere Gründe in Betracht, warum die Isotopentemperatur zu niedrig ist:

1. Es ist nicht sicher, ob Tremolit und Magnetit in dieser Probe überhaupt im Isotopengleichgewicht stehen, da Magnetit in den Ultramafititen meist ein Produkt der Serpentinisierung ist.
2. Es ist außerdem fraglich, ob das von BOTTINGA & JAVOY angegebene Geothermometer für Tremolit verwendet werden darf (BOTTINGA & JAVOY untersuchten Hornblenden) und ob es bei so tiefen Temperaturen noch gültig ist. Die Autoren gaben ein Temperaturintervall von 500 bis 800 °C für die Anwendbarkeit ihrer Kurven an.
3. BOTTINGA & JAVOY weisen in ihrer Arbeit darauf hin, daß die Quarz-Amphibol-Kurve, die zur Aufstellung des Amphibol-Magnetit-Geothermometers benutzt wurde, auf relativ wenigen Punkten beruht.

4.3.8. Die O-Isotopenfraktionierungen zwischen Olivin und Pyroxen

Olivin und Orthopyroxen der Proben S 122 und S 123 stehen nicht im Isotopengleichgewicht, da sie nicht im petrologischen Gleichgewicht gebildet wurden.
In Probe 305 und S 149 von der Alpe Arami liefern die Olivin-Orthopyroxen-Fraktionierungen übereinstimmend rd. 800 °C. Nach ROST et al. (1974) ist dies die Temperatur, bei der der Granat instabil wurde und von Kelyphitsäumen, die aus Pyroxenen und Spinell bestehen, verdrängt wurde (s. 4.1.1.6.). Die hier analysierten Orthopyroxene sind aber nicht die der Kelyphiträndern, da diese gar nicht aus ihren Verwachsungen abgetrennt werden können.

Obwohl Olivin in Probe 305 schon leicht serpentinisiert ist und Orthopyroxen nicht, können beide Minerale im Gleichgewicht gebildet worden sein, da Pyroxen erheblich resistenter gegenüber der Serpentinisierung ist als Olivin.
In Probe S 147 liegt die Olivin-Orthopyroxen-Isotopentemperatur bei nur 636 °C. Da Orthopyroxen bei dieser Temperatur und bei hohen Drücken eigentlich nicht mehr stabil ist, handelt es sich hier wohl nicht um ein Isotopengleichgewicht.

4.3.9. Die O-Isotopenfraktionierungen zwischen Klinopyroxen und Orthopyroxen

Nach Angaben von BOTTINGA & JAVOY (1975) sollte zwischen Klinopyroxen und Orthopyroxen gar keine Isotopenfraktionierung auftreten.
In den beiden Proben, aus denen sowohl Orthopyroxen als auch Klinopyroxen abgetrennt werden konnten, sind die beiden Minerale jedoch unterschiedlich schwer in Bezug auf ihre Isotopenzusammensetzung.
In Probe S 10 von der Totalp kommen reliktischer Orthopyroxen (+ 5,55 °/oo) und Klinopyroxen (+ 6,03 °/oo) vor.
In Probe 305 von der Alpe Arami war dagegen der Orthopyroxen mit + 6,1 °/oo isotopisch schwerer als der Klinopyroxen mit + 5,56 °/oo.
Unter dem Mikroskop zeigt der Klinopyroxen dieser Probe undulöse Auslöschung, während der Orthopyroxen frisch und undeformiert, also offensichtlich eine spätere Bildung ist. Der Klinopyroxen stammt eventuell noch aus dem Erdmantel.
In beiden Proben wurden die verschiedenen Pyroxene also vermutlich nicht gleichzeitig gebildet.

4.4. Diskussion

4.4.1. Isotopenzusammensetzungen der Wässer, die an der Bildung der Serpentinite beteiligt gewesen sein können

Für die Serpentinisierung primärer Ultramafitite kommen vor allem folgende fluide Phasen in Frage:

1. Meerwasser

Die Isotopenzusammensetzung von Meerwasser liegt sowohl für Sauerstoff als auch für Wasserstoff nahe bei 0 °/oo SMOW. Da Lizardit-Chrysotil-Serpentinite aus ozeanischen Vorkommen niedrigere $\delta^{18}O$- und höhere δD-Werte als Serpentinite aus kontinentalen Ophiolithen haben (s. 2.5.2.), nimmt man an, daß sie bei erhöhten Temperaturen (bis ca. 300 ° C) unter Einwirkung von Meerwasser gebildet wurden.
Durch Reaktion mit der ozeanischen Kruste bei höheren Temperaturen kann das Meerwasser seine Isotopenzusammensetzung verändern (s. 1. und 4.4.1.4.).

2. Magmatische Wässer

Die $\delta^{18}O$- und δD-Werte ozeanischer Serpentinite sind aber oft nicht nur durch den Einfluß des Meerwassers zu erklären. Deshalb nahmen WENNER & TAYLOR (1973) Beimengungen von magmatischen Wässern (bis zu 50 %) zum Meerwasser an. Magmatische Wässer haben nach SHEPPARD (1980) $\delta^{18}O$-Werte von + 5,5 bis + 9,5 °/oo und δD-Werte von - 40 bis - 80 °/oo.
Nach SHEPPARD (1980) können magmatische Wässer bei der Serpentinisierung aber schon deshalb keine große Rolle spielen, weil die durch ein basisches Magma gelieferte Wassermenge so gering ist, daß nur sehr wenig Ultramafitit relativ zur Menge des Basalts serpentinisiert werden kann.

3. Meteorische Wässer

Die Isotopenzusammensetzung meteorischer Wässer variiert je nach den geographischen Verhältnissen (z. B. je nach geographischer Breite, topographischer Höhenlage, Entfernung vom Meer) der Orte der Niederschläge, und zwar sind diese Wässer

isotopisch stets leichter als Meerwasser, aus dem sie durch Verdampfung entstehen.
WENNER & TAYLOR (1974), BARNES & O'NEIL (1969), BARNES et al. (1978) und SAKAI & TSUTSUMI (1978) schlossen auf die Beteiligung meteorischer Wässer an der Bildung kontinentaler Lizardit-Chrysotil-Serpentinite wegen der leichten δD-Werte dieser Gesteine, die sich parallel zur Zusammensetzung der lokalen vadosen Wässer mit der geographischen Breite der Vorkommen verändern. Ein derartiger Zusammenhang konnte für die Sauerstoffisotopenwerte nicht nachgewiesen werden. Daher nahmen WENNER & TAYLOR an, daß die Lizardit-Chrysotil-Serpentinite im Kontakt mit meteorischen Wässern gebildet wurden, die zuvor ihre O-Isotope durch Reaktion bei erhöhten Temperaturen mit den umgebenden Gesteinen ausgetauscht hatten, jedoch ihre H-Isotopenzusammensetzung beibehielten.

4. Metamorphe Wässer

Metamorphe Wässer entstehen durch Reaktionen mit Gesteinen im Subsolidusbereich. Für die Serpentinisierung können folgende Quellen wichtig sein:

a) Wässer, die bei der progressiven Metamorphose frei werden. Diese Wässer entstehen, wenn wasserhaltige Gesteine (vorwiegend Sedimente, aber auch hydratisierte Orthogesteine, z. B. Grünschiefer) beim Aufheizen entwässert werden. Ihre Isotopenzusammensetzungen können in einem weiten Bereich schwanken.

Bei einem sehr hohen Verhältnis von Gestein (bestehend aus Grauwacken und basischen Vulkaniten) zu den zirkulierenden Porenwässern erhält das Wasser einen δ^{18}O-Wert von ca. + 5 °/oo, unabhängig von der Ausgangszusammensetzung der fluiden Phase (WENNER & TAYLOR, 1974). Nach diesen Autoren haben mit normalen pelitischen Gesteinen bei ca. 200 °C koexistierende Wässer ein δ^{18}O von + 4 bis + 5 °/oo.
Nach den Ergebnissen von WENNER & TAYLOR sind diese Wässer besonders wichtig für die Antigoritbildung.
Um abzuschätzen, wie sich die Isotopenzusammensetzungen der metamorphen Wässer bei prograder Metamorphose entwickeln (an dieser Stelle ist nur das Verhalten bei niedrigen Temperaturen

von Interesse), sollen kurz die H-Isotopenverhältnisse bei der Entwässerung pelitischer Sedimente betrachtet werden. Diese sind allerdings bisher noch nicht genau untersucht. Untersuchungen von H-Isotopen in Tonmineralen (SAVIN & EPSTEIN, 1970; LAWRENCE & TAYLOR, 1971 und 1972; O'NEIL & KHARAKA, 1976; YEH & EPSTEIN, 1978; YEH, 1980) befassen sich mit den Beziehungen zwischen den Tonmineralen - seien sie detritisch oder durch Ausfällung entstanden - und den mit ihnen im Gleichgewicht stehenden Wässern, und zwar vorwiegend bei den Temperaturen, bei denen sie gebildet wurden.
Die außerordentlich variable und komplizierte Zusammensetzung der meisten Sedimente gestattet es nicht, exakt vorauszuberechnen, wie sich die Isotopenzusammensetzungen der Wässer bei der Dehydratisierung verhalten. Geht man von der Entwässerung eines marinen Sediments mit δD-Werten von - 55 bis - 87 (SAVIN & EPSTEIN, 1970) oder - 33 bis - 73 (YEH, 1980) aus, so werden zunächst Wässer frei, die um 20 bis 40 ^{o}/oo schwerer sind. YEH (1980) fand, daß bei der Diagenese von Montmorillonit die Tonminerale mit zunehmender Tiefe an D angereichert werden. Gleichzeitig erfolgt eine Umkristallisation zu Illit.

b) Submariner Isotopenaustausch von Meerwasser mit ozeanischer Kruste bei erhöhten Temperaturen.
COCKER et al. (1982) untersuchten die stabilen Isotope eines Ophiolithkomplexes (Macquarie Island), der unter dem Einfluß von Meerwasser seine Isotopenzusammensetzung veränderte.
Die Isotopendaten sprechen dafür, daß die Reaktion mit kaltem Meerwasser in flachen Partien der ozeanischen Kruste bei hohen (>> 1) Wasser : Gesteins-Verhältnissen infolge der großen Isotopenfraktionierung zwischen Wasser und Silikaten bei niedrigen Temperaturen zu einer ^{18}O-Anreicherung in den Basalten führt (s. 1.). Diese Anreicherung ist umso größer, je stärker das Gestein verwittert ist (z. B. MUEHLENBACHS & CLAYTON, 1972).
In größeren Tiefen kommt es bei niedrigeren Wasser : Gesteins-Verhältnissen (0,2 bis 0,3) und höheren Temperaturen (300 bis 600 ^{o} C) zu einer Abreicherung der ^{18}O-Gehalte in Gabbros bei

gleichzeitiger Verschiebung der $^{18}O/^{16}O$-Verhältnisse der fluiden Phase zu schwereren $\delta^{18}O$-Werten hin.
In der unteren Grünschieferfazies kann $\delta^{18}O_{H_2O}$ + 5 °/oo betragen.
Nach Ansicht SHEPPARDs (1980) sind metamorphe Wässer, die letztlich auf ozeanischen Ursprung zurückzuführen sind, viel wichtiger für die Serpentinisierung, als bisher angenommen wurde. Nach seiner Ansicht kommt derart verändertes Meerwasser eher als Reaktionspartner bei der Serpentinisierung ultramafischer Gesteine des Ozeanbodens in Frage als die Beimengung bedeutender Mengen von magmatischen Wässern zu unverändertem Meerwasser.

c) Auch die von WENNER & TAYLOR (1974) postulierten ausgetauschten meteorischen Wässer (s. 4.4.1.3.) können als "metamorphe Wässer" bezeichnet werden.

4.4.2. Die Serpentinisierung der alpinen Ultramafitite

Übereinstimmend mit den Ergebnissen von WENNER & TAYLOR (1973) an niedriggradig metamorphen Serpentiniten aus kontinentalen Ophiolithkomplexen findet man, daß unverändertes Meerwasser ($\delta^{18}O$ und δD = 0 °/oo) bei der Bildung der Serpentinite der Alpen keine Rolle gespielt haben kann. Nach der Formel von WENNER & TAYLOR (1971) errechnen sich für die Wässer, die mit den in dieser Arbeit untersuchten Serpentinen im Gleichgewicht standen, $\delta^{18}O$-Werte von - 0,46 bis + 5,8 °/oo in den Zentralalpen (Ausnahme: S 124), wobei die meisten Werte zwischen + 3 und + 5 °/oo liegen, und + 1,5 bis + 10,6 °/oo in den Tauern.

Die Entstehung dieser Isotopenverhältnisse wurde von WENNER & TAYLOR so erklärt, daß alle Ultramafitite in kontinentalen Ophiolithen im ozeanischen Stadium fast vollständig unserpentinisiert vorgelegen hätten und erst bei einer schwachen Metamorphose serpentinisiert worden seien.
Anhand der O-Isotopenwerte der Serpentinite der Zentralalpen und des Altkristallins des Tauernfensters kann man nicht entscheiden, ob die Gesteine während einer schwachen Metamorphose

(während der Subduktion) oder bereits früher (im ozeanischen Stadium in Kontakt mit Meerwasser, das an ^{18}O angereichert war) serpentinisiert wurden, da sie mit Wässern von rd. + 2 bis + 5 °/oo im Gleichgewicht standen. Diese können sowohl durch eine Entwässerung von Peliten als auch durch Isotopenaustausch von Meerwasser mit ozeanischer Kruste entstanden sein. In beiden Fällen können diese Wässer mit zunehmenden Temperaturen isotopisch schwerer werden, da die Fraktionierung Gestein-H_2O dann abnimmt.

In den mesozoischen Gesteinen der Tauern erhält man dagegen vielfach schwerere Isotopenverhältnisse für die mit den Serpentiniten koexistierenden Wässer. Mögliche Gründe hierfür sind:

1. höhere Austauschtemperaturen zwischen Nebengestein und Wässern und
2. Isotopenaustausch mit isotopisch schwererem Nebengestein (z. B. Kalken statt Peliten).

Hier kommen wohl nur Wässer in Frage, die im Kontakt mit sehr schweren Sedimenten standen. Wässer mit $\delta^{18}O$-Werten von + 8 bis + 9 °/oo sind in der ozeanischen Kruste zwar auch möglich (GREGORY & TAYLOR, 1981), erfordern aber so hohe Gleichgewichtstemperaturen, daß sie hier nicht in Betracht kommen.

Es ist fraglich, ob die O- und H-Isotopenverhältnisse der Serpentine der Gruppen 1 und 3 (nach der in 4.2.9.2. gemachten Einteilung) gleichzeitig eingestellt wurden. Da man aber in beiden Gruppen einen generellen Zusammenhang zwischen den Isotopentemperaturen aus dem Serpentin-Magnetit-Geothermometer und den δD-Werten beobachtet, darf man annehmen, daß beide Werte bei der Bildung der Serpentine entstanden.

Die kontinuierliche Abnahme der $\delta^{18}O$-Werte der Serpentine der Zentralalpen und gleichzeitige Anstieg der $\delta^{18}O$-Werte der mit ihnen koexistierenden Wässer mit steigender Isotopentemperatur wäre mit einer hydrothermalen Veränderung der Gesteine unter dem Einfluß von ausgetauschtem Meerwasser (wie von COCKER et al. (1982) und GREGORY & TAYLOR (1981) beschrieben) gut zu vereinbaren, die starke Abreicherung an D in den metamorphen

Wässern läßt sich aber nicht nur durch die niedrigeren Temperaturen bei der Lizardit-Chrysotil-Bildung erklären.
Gegen eine Serpentinisierung der Ultramafitite in Konvektionssystemen in der Nähe ozeanischer Rücken spricht folgende Überlegung: Die Wässer, die an der Antigoritbildung beteiligt waren, sind in ihren $^{18}O/^{16}O$-Verhältnissen stärker gegenüber Meerwasser verändert als in ihren D/H-Verhältnissen, während dies bei den Wässern, die mit den Lizardit-Chrysotil-Serpentiniten koexistierten, umgekehrt ist. Diese Wässer können also nicht durch einen kontinuierlichen Prozeß aus Meerwasser hervorgegangen sein.

Die Beobachtung, daß Tonminerale im δD-Wert mit zunehmender Diagenese schwerer werden (YEH, 1980), steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei den Serpentinmineralen. Die bei niedrigen Temperaturen gebildeten Lizardit-Chrysotil-Serpentinite haben leichtere δD-Werte als die Antigorit-Serpentinite.
Es entstehen weniger Widersprüche, wenn man annimmt, daß die Wässer, die bei der Dehydratisierung von marinen Sedimenten freigesetzt werden, die Ultramafitite serpentinisierten: Schwankungen in den Isotopenzusammensetzungen der Wässer können durch die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Sedimente und Reaktionstemperaturen hervorgerufen worden sein, während ein Zusammenhang mit der Isotopenzusammensetzung des Meerwassers dadurch bestehen bleibt, daß diese Sedimente ursprünglich im Kontakt mit Ozeanwasser gebildet wurden und ihre Isotopenzusammensetzung durch dieses kontrolliert war.
Die Wasserabgabe aus den Rahmengesteinen, ehemals marinen Sedimenten, war also die vermutliche Quelle der Wässer, die an der Serpentinisierung der alpinen Serpentinite beteiligt waren und die man nach ihren Isotopenzusammensetzungen zu den metamorphen Wässern rechnet. Die Serpentinisierung erfolgte daher wahrscheinlich während der Subduktion.
Warum später in einem Teil der Serpentine ein H-Isotopenaustausch stattfand und in anderen nicht, ist noch nicht geklärt. Vermutlich sind hier kinetische Faktoren (Zeit, kristallchemische Eigenschaften der Serpentine) entscheidend.

4.4.3. Vergleich mit Serpentinen aus der Literatur

Das Ergebnis, daß Serpentinminerale nach ihrer Bildung ihre H-Isotope mit ihrer Umgebung austauschen können, erübrigt viele komplizierte Konstruktionen, wie die $\delta^{18}O$- und δD-Werte der Lizardit-Chrysotil-Serpentinite zustande kamen.
So war es für WENNER & TAYLOR (1973, 1974) stets notwendig, wechselnde Mengenverhältnisse für Wasser : Gestein auszurechnen, um die von ihnen angenommenen Verschiebungen der $\delta^{18}O$-Werte von meteorischen Wässern zu erklären.
Man kann im Gegenteil davon ausgehen, daß die Serpentinisierung unter hohen Wasser / Gesteins-Verhältnissen erfolgt. WENNER & TAYLOR (1974) konnten z. B. nicht erklären, warum in Vorkommen von British Columbia und Alaska die $\delta^{18}O$-Werte der Serpentinite völlig verschieden sind, während man in beiden Fällen sehr leichte δD-Werte hat (durchschnittlich + 8,1 °/oo und - 162 bis - 191 °/oo in Cassiar, British Columbia, und - 1,6 bis - 5 °/oo und - 127 bis - 134 °/oo in Alaska; allerdings hatte eine Serpentinader in Alaska ein $\delta^{18}O$ von + 4,2 °/oo).
Es handelt sich bei den Proben aus British Columbia um alpinotype Serpentinite, also ehemalige Ophiolithe. Hier scheint der gleiche Fall vorzuliegen wie bei vielen in dieser Arbeit untersuchten Proben: Konservierung der ursprünglichen $\delta^{18}O$-Werte und H-Isotopenaustausch mit vadosen Wässern unter Oberflächenbedingungen.
In Alaska dagegen liegen zonierte Ultramafititkomplexe vor, die zwar an Orogene gebunden, aber keine Ophiolithe sind. Die Intrusiva bildeten Kontaktzonen aus, in denen man Kontaktmetamorphose und metasomatische Effekte findet. Die Gesteine sind weitgehend frisch, und die Serpentinisierung, wo sie vorhanden ist, erfolgte erst nach der Platznahme (TAYLOR in WYLLIE, 1967).
Offenbar hat die Serpentinisierung in diesen Komplexen unter dem Einfluß meteorischer Wässer stattgefunden, was nicht nur zu den leichten δD-, sondern auch zu leichten $\delta^{18}O$-Werten führte.

WENNER (1979) beschrieb Rodingite mit relativ schweren δD-Werten in der Nachbarschaft von Lizardit-Chrysotil-Serpentiniten. Er verwarf aber die Möglichkeit, daß es sich bei den Serpentiniten um einen nachträglichen H-Isotopenaustausch handeln könnte, sondern bevorzugte die Annahme, daß die Rodingite ursprünglich im Kontakt mit Antigorit-Serpentiniten (die ja bekanntlich schwerere δD-Werte haben) gebildet wurden und später durch tektonische Prozesse in die Nähe der Lizardit-Chrysotil-Serpentinite gelangt seien. In einigen Fällen, in denen am genetischen Zusammenhang zwischen Lizardit-Chrysotil-Serpentiniten und Rodingiten kein Zweifel bestehen konnte, nahm er an, daß sich die Lizardit-Chrysotil-Serpentinite aus Antigorit-Serpentiniten entwickelt hätten und daß der H-Isotopenaustausch bei der Umkristallisation erfolgt sei.
Ein derartiger nachträglicher H-Isotopenaustausch braucht nicht in allen Fällen im Kontakt mit meteorischen Wässern stattzufinden: SAKAI & TSUTSUMI (1978) beschrieben aus Japan einen Lizardit-Chrysotil-Serpentinit mit δD = - 46 °/oo, der offenbar durch Formationswässer in Ölfeldern der Gegend mit δD = - 5 bis - 13 °/oo oder durch Meerwasser beeinflußt wurde.

Die Übereinstimmung der $\delta^{18}O$-Werte, die WENNER & TAYLOR (1973) für die fluiden Phasen berechneten, die mit ozeanischen Serpentiniten koexistierten, mit dem des Meerwassers beweist, daß Meerwasser tatsächlich an der Bildung dieser Gesteine beteiligt war und daß diese Serpentinisierung bei hohen Wasser : Gesteins-Verhältnissen stattfand.
Die Tatsache, daß die Serpentine dagegen δD-Werte haben, die leichter sind als man erwarten sollte, wenn die O- und H-Isotopenverhältnisse bei derselben Temperatur eingestellt worden wären, spricht meines Erachtens nicht für eine Verschiebung in der Isotopenzusammensetzung der Wässer (was bei den von WENNER & TAYLOR angenommenen Wasser : Gesteins-Verhältnissen sowieso schwierig zu postulieren wäre), sondern für eine Einstellung der D/H-Verhältnisse bei erheblich niedrigeren Temperaturen. Die beobachteten δD-Werte der Serpentine von - 44 bis - 55 °/oo passen dann ausgezeichnet zu einer Gleichgewichtseinstellung mit kaltem Meerwasser.

Außerdem fanden WENNER & TAYLOR (1973) in ozeanischen Lizardit-Chrysotil-Serpentiniten auch schwerere δD-Werte von - 35 °/oo. Hierbei könnte es sich tatsächlich um Werte handeln, die bei höheren Temperaturen eingestellt wurden und erhalten blieben.
Auffallend ist die Übereinstimmung in den δD-Werten der Gruppe 3 dieser Arbeit (- 65 bis - 90 °/oo) mit δD-Werten von Lizardit-Chrysotil-Serpentiniten von Troodos (- 70 bis - 92 °/oo), die von MAGARITZ & TAYLOR (1974) gemessen wurden.
Diese Autoren nahmen an, daß meteorische Wässer, deren O-Isotopenzusammensetzung zu schwereren Werten hin verschoben waren, an der Serpentinisierung der Gesteine beteiligt gewesen seien. Ein Einfluß meteorischer Wässer ließ sich aber in den übrigen Gesteinen der Ophiolithe von Troodos nirgends nachweisen.
Mir erscheint die Übereinstimmung mit den Lizardit-Chrysotil-Serpentiniten der Alpen, deren δD-Werte erhalten blieben, eher als ein Indiz, das gegen die Beteiligung derartiger meteorischer Wässer spricht. Zwar sind auf Zypern schwerere meteorische Wässer zu erwarten als in den Alpen, die erforderliche Verschiebung im $\delta^{18}O$-Wert der Wässer wäre jedoch sehr hoch, da die $\delta^{18}O$-Werte der Serpentinite von Troodos sehr schwer sind (+ 12,6 bis + 14,1 °/oo).
Andere Fälle wären noch im einzelnen zu untersuchen. Dies kann aber hier nicht geschehen, da mir die Vorkommen nicht bekannt sind.

4.4.4. Rezente Serpentinisierung von Ultramafititen

Nachdem der rezente Einfluß von meteorischen Wässern auf die H-Isotopenzusammensetzung der Serpentinite in den Alpen nachgewiesen wurde, soll kurz auf die Theorie von BARNES & O'NEIL (1969) und BARNES et al. (1978) eingegangen werden.
Diese Autoren nahmen an, daß Grundwässer in Ophiolithgebieten heute noch Ultramafitite serpentinisieren und daß dieser Prozeß in bedeutendem Umfang erfolgen solle.

BARNES et al. (1978) hoben die große Einheitlichkeit der $\delta^{18}O$-Werte von Lizardit-Chrysotil-Serpentiniten hervor, die sich ihrer Ansicht nach rezent bildeten. Die $\delta^{18}O$-Werte der meisten Serpentinite weichen nur wenig von denen primärer Gesteine ab (+ 6 bis + 8 °/oo), während die H-Isotopenverhältnisse mit denen heutiger meteorischer Wässer korreliert werden können. BARNES et al. (1978) nahmen an, daß die Serpentinite ihre O-Isotopenverhältnisse vom Ausgangsgestein übernehmen, daß also zwischen den Serpentiniten und den meteorischen Wässern kein O-Isotopengleichgewicht eingestellt wird, wogegen die H-Isotopenzusammensetzungen der Serpentine von denen der Wässer kontrolliert werden.'

Diese Hypothese ist zwar nicht völlig auszuschließen, bei den großen strukturellen Umbauten von Olivin (Inselsilikat) oder Pyroxen (Kettenstruktur) zu Serpentinmineralen (Schichtstrukturen) jedoch unwahrscheinlich. Die SiO_4-Tetraeder, die in die neue Struktur übernommen werden können, müssen zu Schichten verbunden werden, d. h., die Si-O-Bindungen müssen zum Teil doch aufgebrochen werden.

(Wenn das sich bildende Mineral jedoch strukturell mit dem Ausgangsmatereial verwandt ist, können ganze strukturelle Einheiten ohne O-Isotopenaustausch in das Reaktionsprodukt übernommen werden, z. B. bei der Umwandlung von Kaolinit in Pyrophyllit (O'NEIL & KHARAKA, 1976).)

Wahrscheinlicher erscheint mir, daß die O-Isotopenzusammensetzung der primären Ultramafitite zufällig in gleicher Höhe liegen wie für Serpentine zu erwarten ist, die sich bei niedrigen Temperaturen (bis 50 ° C) im Kontakt mit meteorischen Wässern (- 6 bis - 10 °/oo) bilden (Fraktionierung: ca. 15 bis 18,5 °/oo, WENNER & TAYLOR, 1974). Da in diesen Fällen die Gesteine ohnehin die passenden $\delta^{18}O$-Werte haben, kommt es weder in den Wässern noch in den Gesteinen zu nennenswerten Verschiebungen in den O-Isotopenzusammensetzungen. Tatsächlich konnten BARNES & O'NEIL (1969) kaum Änderungen in den Isotopenzusammensetzungen der Wässer feststellen, von denen sie annahmen, daß sie mit den Ultramafititen reagiert hätten.

Dies trifft auf gemäßigte Breiten zu. In Oman dagegen weicht das untersuchte meteorische Wasser (BARNES et al., 1978) nur wenig von der Isotopenzusammensetzung des Meerwassers ab. Hier ist jedoch zu bedenken, daß die Niederschlagsmenge in diesem ariden Klima sehr gering ist und der Komplex schon vorher von einer ozeanischen Metamorphose betroffen wurde (GREGORY & TAYLOR, 1981), wodurch den Gesteinen die O-Isotopenzusammensetzung aufgeprägt wurde. Ein rezenter Einfluß der meteorischen Wässer auf die O-Isotopenzusammensetzung dieses Komplexes wird daher sehr begrenzt sein. Ein H-Isotopenaustausch ist dagegen möglich.
Als Beweis dafür, daß eine rezente Serpentinisierung in den von ihnen untersuchten Vorkommen stattfindet, führen BARNES & O'NEIL (1969) und BARNES et al. (1978) die chemische Zusammensetzung der meteorischen Wässer, die an Chrysotil, Brucit und Diopsid übersättigt, an Olivin und Klinoenstatit jedoch untersättigt sind, an.
Nach PFEIFER (1977) sind die Wässer in Ultramafititgebieten in der Tat an Quarz, Chrysotil, Brucit, Talk, Sepiolith, Tremolit, Ca-Silikaten und Karbonatmineralen übersättigt, man beobachtet aber nur die Ausfällung von Karbonaten. Serpentin wird aus diesen Wässern nicht abgeschieden, laut PFEIFER vermutlich aus kinetischen Gründen.
Eine rezente Serpentinisierung von Ultramafititkomplexen kann nicht ausgeschlossen werden, vermutlich ist sie aber nicht so bedeutend, wie von BARNES & O'NEIL (1969) angenommen wurde.

4.4.5. Die Einstellung der Isotopenverhältnisse während der Metamorphose

Für die Isotopenverhältnisse der Minerale sind außer den Bildungstemperaturen, bei denen eine Isotopenfraktionierung gegenüber anderen Mineralen eingestellt wird, zwei Faktoren entscheidend:

1. Die Isotopenzusammensetzung des Ausgangsgesteins.

Minerale, die sich aus einem relativ schweren Ausgangsmaterial bilden, erhalten selbst schwere δ^{18}O-Werte.

Die Antigorit-Serpentinite der Zentralalpen z. B. erhielten durch Isotopenaustausch mit metamorphen Wässern leichtere $\delta^{18}O$-Werte, verglichen mit primären Gesteinen. Da diese leichten Gesteine das Ausgangsmaterial für die ultramafischen Metamorphite darstellten, die während der alpinen Metamorphose entstanden, sind die metamorph gebildeten Minerale (Olivin, Pyroxene etc.) in den meisten Fällen leichter als primäre Mantelminerale.

2. Die Isotopenzusammensetzung der fluiden Phasen, die an den Reaktionen beteiligt waren.

Durch Reaktion mit einer großen Menge fluider Phase anderer Isotopenzusammensetzung kann ein Gestein seine ursprünglichen Isotopenverhältnisse vollständig verlieren. Mittelbar kann auch die Zusammensetzung des Nebengesteins einen Einfluß ausüben, wenn z. B. ein Ultramafitit und ein Sediment mit derselben fluiden Phase reagieren und das Sediment die Isotopenzusammensetzung der fluiden Phase bestimmt.

Für die präalpinen Gesteine konnten zwei Arten von Wässern nachgewiesen werden:

a) HOERNES & FRIEDRICHSEN (1980) errechneten Wässer mit schweren Isotopenwerten von + 8 bis + 9 °/oo, mit denen die prämesozoischen Gesteine ein Isotopengleichgewicht einstellten.

b) An der Bildung der Antigorit-Serpentinite aus dem Altkristallin des Tauernfensters waren metamorphe Wässer von + 3,4 bis + 7,2 °/oo beteiligt. Die von HOERNES & FRIEDRICHSEN (1980) beschriebene Isotopenhomogenisierung betraf die Serpentinite des Altkristallins also nicht.

Die Isotopenverhältnisse der Wässer, die während der alpinen Metamorphose auf die Ultramafitite einwirkten, schwankten stärker:

a) Ein Teil der Serpentinite wurde vermutlich unter dem Einfluß von Wässern serpentinisiert, die bei der Entwässerung pelitischer Sedimente frei wurden.

b) Andere Serpentinite stellten ein Isotopengleichgewicht mit isotopisch schwereren Sedimenten (Karbonaten) ein.

c) An den Mineralbildungen der Alpe Arami waren isotopisch schwere Wässer beteiligt.

d) im Komplex von Chiavenna wurde in einem Fall gefunden, daß meteorische Wässer zu retrograder Serpentinbildung führten.

4.4.6. Die fluide Phase in der Kontaktaureole der Bergeller Intrusion

Nach den Vorstellungen von GRAHAM (1981) kann das Wasser während der Metamorphose zwei verschiedene Rollen beim Isotopenaustausch spielen, je nach der Menge, die im Gestein vorhanden ist:

1. Wenn das Gestein wenig Wasser enthält, erleichtert das vorhandene Wasser die Isotopendiffusion zwischen den Korngrenzen der Minerale. Die Isotopenzusammensetzung der fluiden Phase wird dann von der des Gesteins bestimmt. Vollständiges Fehlen einer fluiden Phase zwischen den Korngrenzen erschwert den Isotopenaustausch außerordentlich oder verhindert ihn ganz.
2. Bei einem hohen Wassergehalt im Gestein wird das $^{18}O/^{16}O$-Verhältnis des Gesteins von der fluiden Phase kontrolliert. Isotopenaustausch ist hier leichter möglich.

In den Serpentiniten ist der Wassergehalt sehr hoch, da 27 Mol-% Wasser notwendig sind, um ein primäres ultramafisches Gestein zu serpentinisieren. Bei der Thermometamorphose kann man daher davon ausgehen, daß durch die Entwässerung der Serpentinite stets genügend Wasser vorhanden war, um Isotopengleichgewichte zwischen den neugebildeten Mineralen zu ermöglichen.

Bei einer Kontaktmetamorphose kann das Wasser, das mit dem Nebengestein des Plutonits reagiert, aus verschiedenen Quellen stammen:

1. Durch die Intrusion eines Plutonits können dem Nebengestein magmatische Wässer zugeführt werden.
2. Meteorische Wässer können aufgeheizt werden und sowohl den Plutonit als auch das Nebengestein beeinflussen. Im Nebengestein können Konvektionssysteme erzeugt und die Isotopenverhältnisse der Plutonite zu leichteren Werten hin verschoben werden (z. B. TAYLOR, 1977 a u. b).
3. SHIEH & TAYLOR (1969) fanden im Granit von Santa Rosa Range, Nevada, daß die Plutonite durch Isotopenaustausch mit dem Nebengestein in der Nähe der Kontakte an ^{18}O angereichert waren.

In den von ihnen untersuchten Vorkommen war der Einfluß des Nebengesteins auf die Plutonite größer als umgekehrt. Die fluide Phase stammte in diesen Fällen aus dem Nebengestein selbst. Die kontaktmetamorphen Gesteine unterschieden sich in ihren Isotopenzusammensetzungen nicht von ihrem Ausgangsgestein.

Im Fall der Bergeller Intrusion traf das Magma auf die Serpentinite, die erheblich mehr Wasser enthielten als es selbst. Daher kann hier ein ähnlicher Fall vorliegen wie der von SHIEH & TAYLOR (1969) beschriebene.

Eine Aufheizung und Entwässerung der Serpentinite setzte also eine Wassermenge frei, die die durch das Magma zugeführte weit überwog. Daher ist eine starke Veränderung der Isotopenwerte der Ultramafitite durch die Kontaktmetamorphose von vornherein nicht zu erwarten. Leider konnte dies aber nicht überprüft werden, da im Bereich der Kontaktaureole keine Proben unmittelbar am Kontakt genommen werden konnten.

Ein großer Unterschied zu den von SHIEH & TAYLOR untersuchten kontaktmetamorphen Paragenesen besteht darin, daß man nicht die Isotopenfraktionierungen zwischen zwei Mineralen über eine größere Distanz vom unmittelbaren Kontakt bis zum unbeeinflußten Gestein verfolgen kann (wie z. B. die Quarz-Biotit-Fraktionierungen bei SHIEH & TAYLOR), da in der Val Malenco mit Annäherung an den Kontakt stets neue Paragenesen die alten Minerale verdrängen.

5. Zusammenfassung

An ultramafischen Gesteinen aus den Zentralalpen und dem Tauernfenster, die während der alpinen Metamorphose in unterschiedlichem Grade überprägt wurden, wurden Sauerstoff- und Wasserstoffanalysen von Mineralen durchgeführt.
Die $\delta^{18}O$-Werte der Serpentinminerale der Zentralalpen und des Altkristallins der Tauern gleichen denen anderer Ophiolithkomplexe. Antigorit-Serpentinite haben durchschnittlich leichtere $\delta^{18}O$-Werte als Lizardit-Chrysotil-Serpentinite. Mesozoische Serpentinite des Tauernfensters erhielten durch Isotopenaustausch mit Sedimenten teilweise schwerere $\delta^{18}O$-Werte.
Bezüglich der H-Isotopenzusammensetzung kann man bei den Serpentinen - unabhängig von der Herkunft der Proben - drei Gruppen unterscheiden: 1. Serpentine (vorwiegend Antigorite) mit schweren δD-Werten, 2. Serpentine (vorwiegend Lizardit/Chrysotil, aber auch drei Antigoritproben) mit sehr leichten δD-Werten und 3. eine Gruppe (ebenfalls vorwiegend Lizardit/Chrysotil) mit mittleren δD-Werten. In den Gruppen 1 und 3 kann ein Zusammenhang zwischen δD-Wert und der aus der Sauerstoffisotopenfraktionierung zwischen Serpentin und Magnetit berechneten Isotopentemperatur festgestellt werden, der bei den Serpentinen der Gruppe 2 völlig fehlt. Statt dessen kann bei den Serpentinen der zweiten Gruppe eine Abhängigkeit der δD-Werte von der topographischen Höhe der Fundorte nachgewiesen werden, was mit einem H-Isotopenaustausch mit meteorischen Wässern unter Oberflächenbedingungen erklärt werden kann. Erstmals konnten derartig leichte δD-Werte auch in Antigorit gefunden werden.
Die O-Isotopenzusammensetzung der Serpentine wurde von dem Isotopenaustausch mit den vadosen Wässern nicht betroffen.

Die H-Isotopenzusammensetzungen der Serpentine der Gruppen 1 und 3 sprechen eher für eine Serpentinisierung der Ultramafitite unter dem Einfluß von metamorphen Wässern, die durch Entwässerung der umgebenden Sedimente frei wurden, als für eine Gleichgewichtseinstellung mit aufgeheiztem Meerwasser.

Der Einfluß aufgeheizter meteorischer Wässer bei der Serpentinisierung nach dem Modell von WENNER & TAYLOR (1973) kann für die untersuchten Serpentinite ausgeschlossen werden (einzige Ausnahme: Probe S 124).
In einigen Ophicalciten konnte ein Isotopengleichgewicht zwischen Serpentin und Calcit nachgewiesen werden.
Die Temperaturen, die man aus den O-Isotopenfraktionierungen zwischen den Mineralen ausrechnet, stimmen nur in wenigen Fällen mit den Metamorphosegraden der jeweiligen Gebiete überein, sondern sind meist niedriger. Die Isotopenfraktionierungen, die sich bei der Bildung der Minerale einstellten, wurden später nicht mehr den veränderten Temperaturbedingungen angepaßt. In vielen Fällen kann die Diskrepanz damit erklärt werden, daß Magnetit, auf den die meisten Geothermometer bezogen sind, nicht im Isotopengleichgewicht mit den anderen Mineralen steht.
Teilweise muß man lokal schwankende CO_2-Fugazitäten annehmen, um die Erhaltung der Serpentine während der gesamten Metamorphose zu erklären.
Die von HOERNES & FRIEDRICHSEN (1980) beschriebene Isotopenhomogenisierung in den prämesozoischen Gesteinen der Alpen betraf die Serpentinite nicht.
In reliktischen Pyroxenen lassen sich noch die $\delta^{18}O$-Werte primärer Mantelminerale nachweisen, während alpin gebildete Pyroxene und Olivine deutlich leichtere $\delta^{18}O$-Werte haben.
In einigen Proben von der Alpe Arami liegen möglicherweise Isotopengleichgewichte zwischen Olivin und Orthopyroxen bzw. zwischen Olivin und Chlorit vor.

6. Literaturverzeichnis

ABRAHAM, K., HÖRMANN, P.K. & RAITH, M. (1974): Progressive metamorphism of basic rocks from the southern Hohe Tauern area, Tyrol (Austria). N. Jb. Min. Abh. 122, 1 - 35

ANDERSON, A.T., Jr., CLAYTON, R.N. & MAYEDA, T.K. (1971): Oxygen isotope thermometry of mafic igneous rocks. Jour. Geol. 79 No. 6, 715 - 729

AUMENTO, F. (1970): Serpentine mineralogy of ultrabasic intrusions in Canada and on the Mid-Atlantic Ridge. Canada Geol. Survey Paper 69-53, 1 - 51

BAERTSCHI, P. (1957): Messung und Deutung relativer Häufigkeitsvariationen von O^{18} und C^{13} in Karbonatgesteinen und Mineralien. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 37, 73 - 152

BARNES, I. & O'NEIL, J.R. (1969): The relationship between fluids in some fresh alpine-type ultramafics and possible modern serpentinization, Western United States. Bull. Geol. Soc. Am. 80, 1947 - 1960

BARNES, I., O'NEIL, J.R. & TRESCASES, J.J. (1978): Present day serpentinization in New Caledonia, Oman and Yugoslavia. Geochim. Cosmochim. Acta 42, 144 - 145

BEARTH, P. (1962): Die Ophiolithe der Zone Zermatt - Saas Fee. Beiträge zur geol. Karte der Schweiz, N. F., 132. Lfg.

BEARTH, P. (1974): Zur Gliederung und Metamorphose der Ophiolithe der Westalpen. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 54, 385 - 397

BECKER, R.H. (1971): Carbon and oxygen isotope ratios in iron formation and associated rocks from the Hamersley Range of Western Australia and their implications. Chicago Univ. Ph. D. thesis, 138 p.

BERTENRATH, R., FRIEDRICHSEN, H. & HELLNER, E.E. (1973): Die Fraktionierung der Sauerstoffisotope ^{16}O / ^{18}O im System Eisenoxid - Wasser. Fortschr. Mineral. 50, Beiheft 3, 32 - 33

BLATTNER, P. (1972): Oxygen isotopic composition of minerals from Lepontine gneisses, Valle Bodengo (Prov. di Sondrio, Italia). Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 52, 33 - 38

BONATTI, E., EMILIANI, C., FERRARA, G., HONNOREZ, J. & RYDELL, H. (1974): Ultramafic-carbonate breccias from the equatorial Mid Atlantic Ridge. Marine Geology 16, 83 - 102

BOTTINGA, Y. & JAVOY, M. (1973): Comments on oxygen isotope geothermometry. Earth Planet. Sci. Lett. 20, 250 - 265

BOTTINGA, Y. & JAVOY, M. (1975): Oxygen isotope partitioning among the minerals in igneous and metamorphic rocks. Rev. Geophys. Space Phys. 13, 401 - 418

BOWEN, N.L. & TUTTLE, O.F. (1949): The system MgO - SiO_2 - H_2O. Geol. Soc. America Bull. 60, 439 - 460

BRADY, J.B. (1977): Metasomatic zones in metamorphic rocks. Geochim. Cosmochim. Acta 41, 113 - 126

BUCHER, K. & PFEIFER, H.R. (1973): Über Metamorphose und Deformation der östlichen Malenco-Ultramafitite und deren Rahmengesteine (Prov. Sondrio, N-Italien). Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 53, 231 - 242

BUCHER-NURMINEN, K. (1977): Die Beziehung zwischen Deformation, Metamorphose und Magmatismus im Gebiet der Bergeller Alpen. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 57, 413 - 434

CLAYTON, R.N. & MAYEDA, T.K. (1963): The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. Geochim. Cosmochim. Acta 27, 43 - 52

COCKER, J.D., GRIFFIN, B.J. & MUEHLENBACHS, K. (1982): Oxygen and carbon isotope evidence for seawater-hydrothermal alteration of the Macquarie Island ophiolite. Earth Planet. Sci. Lett. 61, 112 - 122

CRAIG, H. (1961): Isotopic variations in meteoric waters. Science 133, 1702 - 1703

DEER, W.A., HOWIE, R.A. & ZUSSMAN, J. (1962): Rock-forming minerals. Vol. 1 - 5. Longmans, Green & Co. Ltd., London

DEGENS, E.T. & EPSTEIN, S. (1964): Oxygen and carbon isotope ratios in coexisting calcites and dolomites from recent and ancient sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 28, 23 - 44

DEINES, P. (1977): On the oxygen isotope distribution among mineral triplets in igneous and metamorphic rocks. Geochim. Cosmochim. Acta 41, 1709 - 1730

DESMONS, J. & O'NEIL, J.R. (1978): Oxygen and hydrogen isotope compositions of eclogites and associated rocks from the Eastern Sesia Zone (Western Alps, Italy). Contrib. Mineral. Petrol. 67, 79 - 85

DIETRICH, D. (1971): Die Ophiolithe am Piz Corvatsch (Oberengadin). Diplomarbeit Geol. Inst. Univ. Zürich, 80 S.

DIETRICH, V. (1969): Die Ophiolithe des Oberhalbsteins (Graubünden) und das Ophiolithmaterial der ostschweizerischen Molasseablagerungen, ein petrographischer Vergleich. Dissertation. Europäische Hochschulschriften, Reihe 17 Erdwissenschaften, Nr. 1, 180 S. Verlag Herbert Lang & Cie. AG, Bern

DIETRICH, V. (1970): Die Stratigraphie der Platta-Decke. Fazielle Zusammenhänge zwischen Oberpenninikum und Unterostalpin. Eclogae geol. Helv. 63/2, 631 - 671

DIETRICH, V. (1972): Die sulfidischen Vererzungen in den Oberhalbsteiner Serpentiniten. Beitr. zur Geologie der Schweiz, Geotechnische Serie, Lieferung 49, 128 S.

DIETRICH, V. & DE QUERVAIN, F. (1968): Die Nephrit-Talklagerstätte Scortaseo. Beitr. Geol. Schweiz, Geotechn. Serie 48, 78 S.

DIETRICH, V. & PETERS, T. (1971): Regionale Verteilung der Mg-Phyllosilikate in den Serpentiniten des Oberhalbsteins. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 51, 329 - 348

DIETRICH, V., VUAGNAT, M. & BERTRAND, J. (1974): Alpine metamorphism of mafic rocks. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 54, 291 - 323

DUNGAN, M.A. (1977): Metastability in serpentine-olivine equilibria. Amer. Mineral. 62, 1018 - 1029

EICHLER, R. (1965): Deuterium-Isotopengeochemie des Grund- und Oberflächenwassers. Geol. Rdsch. 55, 144 - 159

ENGLAND, P.C. & HOLLAND, T.J.B. (1979): Archimedes and the Tauern eclogites: The role of buoyancy in the preservation of exotic eclogite blocks. Earth Planet. Sci. Lett. 44, 287 - 294

ENZENBERG, M. (1967): Die Geologie der Tarntaler Berge (Wattener Lizum), Tirol. Mitt. Ges. Geol. Bergbaustud. 17, 5 - 50

ERNST, W.G. (1978): Petrochemical study of some lherzolitic rocks from the Western Alps. J. Petrol. 19, 341 - 392

EVANS, B.W. (1977): Metamorphism of alpine peridotite and serpentinite. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 5, 397 - 447

EVANS, B.W., JOHANNES, W., OTERDOOM, H. & TROMMSDORFF, V. (1976): Stability of chrysotile and antigorite in the serpentinite multisystem. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 56, 79 - 93

EVANS, B.W. & TROMMSDORFF, V. (1970): Regional metamorphism of ultramafic rocks in the Central Alps: Parageneses in the system CaO - MgO - SiO_2 - H_2O. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 50, 481 - 492

EVANS, B.W. & TROMMSDORFF, V. (1974): Stability of enstatite + talc, and CO_2-metasomatism of metaperidotite, Val d' Efra, Lepontine Alps. Amer. Jour. Sci. 274, 274 - 296

EVANS, B.W. & TROMMSDORFF, V. (1978): Petrogenesis of garnet lherzolite, Cima di Gagnone, Lepontine Alps. Earth Planet. Sci. Lett. 40, 333 - 348

FAGNANI, G. (1958): Sulle formazioni talcose della Val Malenco. Rendiconti Soc. Mineral. Ital. 14, 204 - 214

FRANZ, G. (1982): Hochdruckgesteine im Penninikum der Ostalpen - Mineralgleichgewichte, Bildungsbedingungen, Metamorphosegeschichte. Vortrag im Mineralogischen Institut der Universität Tübingen

FREY, M. (1970): The step from diagenesis to metamorphism in pelitic rocks during alpine orogenesis. Sedimentology 15, 261 - 279

FREY, M., HUNZIKER, J.C., O'NEIL, J.R. & SCHWANDER, H.W. (1976): Equilibrium-disequilibrium relations in the Monte Rosa granite, Western Alps: petrological, Rb-Sr and stable isotope data. Contrib. Mineral. Petrol. 55, 147 - 179

FRIEDMAN, I. & O'NEIL, J.R. (1977): Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. In: FLEISCHER, M. (ed.): Data of Geochemistry, 6th Edition, U.S. Geol. Survey Prof. Paper 440 KK

FRIEDRICHSEN, H. & HOERNES, S. (1978): Stable isotope exchange between oceanic crust and ocean water. Short papers of the Fourth International Conference Geochronology, Cosmochronology, Isotope Geology. Geological Survey Open-File Report 78 - 701, 123 - 126

FRIEDRICHSEN, H. & MORTEANI, G. (1979): Oxygen and hydrogen studies on minerals from alpine fissures and their gneissic host rocks, Western Tauern Window (Austria). Contrib. Mineral. Petrol. 70, 149 - 152

FRIEDRICHSEN, H., MÜLLER, G. & STAHL, W. (1973): Sauerstoff-Isotopenuntersuchungen an Mineralen eines metamorphen Profils der Hohen Tauern, Österreich. Contrib. Mineral. Petrol. 40, 159 - 168

FROST, B.R. (1975): Contact metamorphism of serpentinite, chloritic blackwall and rodingite at Paddy-Go-Easy-Pass, Central Cascades, Washington. J. Petrol. 16, 272 - 313

GARLICK, G.D. (1966): Oxygen isotope fractionation in igneous rocks. Earth Planet. Sci. Lett. 1, 361 - 368

GEES, R.A. (1956): Ein Beitrag zum Ophiolith-Problem, behandelt an einigen Beispielen aus dem Gebiet von Klosters - Davos (Graubünden). Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 36, 454 - 488

GODFREY, J.D. (1962): The deuterium content of hydrous minerals from the East-Central Sierra Nevada and Yosemite National Park. Geochim. Cosmochim. Acta 26, 1215 - 1245

GRAHAM, C.M. (1981): Experimental hydrogen isotope studies III: Diffusion of hydrogen in hydrous minerals, and stable isotope exchange in metamorphic rocks. Contrib. Mineral. Petrol. 76, 216 - 228

GREEN, G. (1982): Postmagmatische, hydrothermale und sedimentäre Karbonatisierung von Pillow-Basalten und Serpentiniten der Aroser Zone. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 62, 480 - 482

GREGORY, R.T. & TAYLOR, H.P., Jr. (1981): An oxygen isotope profile in a section of Cretaceous oceanic crust, Samail Ophiolite, Oman: evidence for $\delta^{18}O$ buffering of the oceans by deep (> 5 km) seawater hydrothermal circulation at mid-ocean ridges. J. Geophys. Res. 86, 2737 - 2755

GRUNAU, H. (1947): Geologie von Arosa (Graubünden). Mit besonderer Berücksichtigung des Radiolaritproblems. Diss. Univ. Bern

GULSON, B.L. & KROGH, T.E. (1973): Old lead components in the young Bergell massif, South-East Swiss Alps. Contrib. Mineral. Petrol. 40, 239 - 252

GWINNER, M.P. (1971): Geologie der Alpen. E. Schweizerbart' sche Verlagsbuchhandlung (Nägele und Obermiller), Stuttgart

GYR, T. (1967): Geologische und petrographische Untersuchungen am Ostrand des Bergeller Massivs. Diss. ETH Zürich

HOCHSTETTER. R. (1965): Zur Kenntnis der Serpentinmineralien. Diss. Univ. Saarbrücken

HOEFS, J. (1973): Stable isotope geochemistry. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York

HOEFS, J. & FREY, M. (1976): The isotopic composition of carbonaceous matter in a metamorphic profile from the Swiss Alps. Geochim. Cosmochim. Acta 40, 945 - 951

HOERNES, S. & FRIEDRICHSEN, H. (1974): Oxygen isotope studies on metamorphic rocks of the Western Hohe Tauern area (Austria). Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 54, 769 - 788

HOERNES, S. & FRIEDRICHSEN, H. (1978): Oxygen and hydrogen isotope study of the polymetamorphic area of the Northern Ötztal-Stubai Alps (Tyrol). Contrib. Mineral. Petrol. 67, 305- 315

HOERNES, S. & FRIEDRICHSEN, H. (1980): Oxygen and hydrogen isotopic composition of alpine and pre-alpine minerals of the Swiss Central Alps. Contrib. Mineral. Petrol. 72, 19 - 32

HOERNES, S. & HOFFER, E. (1979): Equilibrium relations of prograde metamorphic mineral assemblages. A stable isotope study of rocks of the Damara Orogen, Namibia. Contrib. Mineral. Petrol. 68, 377 - 390

HOLLAND, T.J.B. (1979): High water activities in the generation of high pressure kyanite eclogites of the Tauern window, Austria. J. Geol. 87, 1 - 27

IKIN, N.P. & HARMON, R.S. (1979): Hydrogen and oxygen isotopic study of serpentinites from the Highland Border Fracture Zone, Scotland. 6th European Colloquium on Geochronology, Cosmochronology, and Isotope Geology, Lillehammer

JÄGER, E., NIGGLI, E. & WENK, E. (1967): Rb-Sr-Altersbestimmungen an Glimmern der Zentralalpen. Beitr. Geol. Karte der Schweiz, N. F., 134. Lfg.

JAVOY, M. (1978): $^{18}O/^{16}O$ and D/H ratios in high temperature peridotites. Short papers of the Fourth International Conference, Geochronology, Cosmochronology, Isotope Geology. U.S. Geol. Survey Open-File Report 78-701, 202

JAVOY, M., FOURCADE, S. & ALLÈGRE, C.J. (1970): Graphical method for examination of $^{18}O/^{16}O$ fractionations in silicate rocks. Earth Planet. Sci. Lett. 10, 12 - 16

JOHANNES, W. (1975): Zur Synthese und thermischen Stabilität von Antigorit. Fortschr. Mineral. 53, Beiheft 1, 36

KALOUSEK, G.L. & MUTTART, L.E. (1957): Studies on the chrysotile and antigorite components of serpentine. Amer. Mineral. 42, 1 - 22

KEITH, M.L. & WEBER, J.N. (1964): Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils. Geochim. Cosmochim. Acta 28, 1787 - 1816

KEUSEN, H.R. (1972): Mineralogie und Petrographie des metamorphen Ultramafititkomplexes vom Geisspfad (Penninische Alpen). Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 52, 385 - 478

KIKUCHI, T. (1970): The exchange of deuterium by hydrogen in deuterium brucite and some deuterium septechlorites. Hokkaido Univ. Fac. Sci. Jour. 14, 281 - 291

KOARK, H.J. (1950): Die Serpentine des Ochsners (Zillertal) und des Reckners (Tarntal) als Beispiel polymetamorpher Fazies verschiedener geologischer Stellung. N. Jb. Min. Abh. 81, 399 - 476

KÖPPEL, V. & GRÜNENFELDER, M. (1975): Concordant U-Pb ages of monazite and xenotime from the Central Alps and the timing of the high temperature Alpine metamorphism, a preliminary report. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 55, 129 - 132

KUBLER, B., MARTINI, J. & VUAGNAT, M. (1974): Very low grade metamorphism in the Western Alps. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 54, 461 - 469

KUNZE, G. (1961): Antigorit. Strukturtheoretische Grundlagen und ihre Bedeutung für die weitere Serpentin-Forschung. Fortschr. Mineral. 39, 209 - 324

KYSER, T.K. & O'NEIL, J.R. (1978): Oxygen isotope relations among oceanic tholeiites, alkalibasalts, and ultramafic nodules. Short papers of the Fourth International Conference, Geochronology, Cosmochronology, Isotope Geology. Geol. Survey Open-File Report 78-701, 237 - 240

KYSER, T.K., O'NEIL, J.R. & CARMICHAEL, I.S.E. (1981): Oxygen isotope thermometry of basic lavas and mantle nodules. Contrib. Mineral. Petrol. 77, 11 - 23

LAPHAM, D.M. (1961): New data on deweylite. Amer. Mineral. 46, 168 - 188

LAWRENCE, J.R. & TAYLOR, H.P., Jr. (1971): Deuterium and oxygen-18 correlation: clay minerals and hydroxides in Quaternary soils compared to meteoric waters. Geochim. Cosmochim. Acta 35, 993 - 1003

LAWRENCE, J.R. & TAYLOR, H.P., Jr. (1972): Hydrogen and oxygen isotope systematics in weathering profiles. Geochim. Cosmochim. Acta 36, 1377 - 1393

MAGARITZ, M. & TAYLOR, H.P., Jr. (1974): Oxygen and hydrogen isotope studies of serpentinization in the Troodos ophiolite complex, Cyprus. Earth Planet. Sci. Lett. 23, 8 - 14

McCREA, J.M. (1950): On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. J. Chem. Phys. 18, 849 - 857

McKINNEY, C.R., McCREA, J.M., EPSTEIN, S., ALLEN, H.A. & UREY, C. (1950): Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios. Rev. Sci. Instrum. 21, 724 - 730

METZ, P. & TROMMSDORFF, V. (1968): On phase equilibria in metamorphosed siliceous dolomites. Contrib. Mineral. Petrol. 18, 305 - 309

MILLER, Ch. (1974): On the metamorphism of the eclogites and high-grade blueschists from the Penninic terrane of the Tauern window, Austria. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 54, 371 - 384

MILLER, Ch. (1977): Chemismus und phasenpetrologische Untersuchungen der Gesteine aus der Eklogitzone des Tauernfensters, Österreich. Tschermaks Min. Petr. Mitt. 24, 221 - 277

MÖCKEL, J.R. (1969): Structural petrology of the garnet-peridotite of Alpe Arami (Ticino, Switzerland). Leidse Geol. Med. 42, 61 - 130

MORI, T. & GREEN, D.H. (1977): Laboratory duplication of phase equilibria observed in natural garnet lherzolites. J. Geol. 86, 83 - 97

MOSER, H. (1972): Verwendung des Deuterium- und Sauerstoff-18-Gehalts bei hydrologischen Untersuchungen. Gas - Wasser - Abwasser 11, 1 - 6

MOTICSKA, P. (1970): Petrographie und Strukturanalyse des westlichen Bergeller Massivs und seines Rahmens. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 50, 355 - 443

MUEHLENBACHS, K. & CLAYTON, R.N. (1972): Oxygen isotope geochemistry of submarine greenstones. Can. J. Earth Sci. 9, 471 - 478

MUEHLENBACHS, K. & CLAYTON, R.N. (1976): Oxygen isotope composition of the oceanic crust and its bearing on seawater. J. Geophys. Res. 81, 4365 - 4369

NIER, A.O. (1947): A mass spectrometer for isotope and gas analysis. Rev. Sci. Instrum. 18, 398 - 411

NIGGLI, E. (1970): Alpine Metamorphose und alpine Gebirgsbildung. Fortschr. Mineral. 47, 16 - 26

NORTHROP, D.A. & CLAYTON, R.N. (1966): Oxygen isotope fractionation in systems containing dolomite. J. Geol. 74, 174 - 196

OBERHÄNSLI, R. (1978): Chemische Untersuchungen an Glaukophanführenden basischen Gesteinen aus den Bündnerschiefern Graubündens. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 58, 139 - 156

OBERHAUSER, R. (1980): Der geologische Aufbau Österreichs. Springer-Verlag Wien, New York

O'NEIL, J.R., CLAYTON, R.N. & MAYEDA, T.K. (1969): Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. J. Chem. Phys. 51, 5547 - 5558

O'NEIL, J.R. & KHARAKA, Y.K. (1976): Hydrogen and oxygen isotope exchange reactions between clay minerals and water. Geochim. Cosmochim. Acta 40, 241 - 246

PAGE, N.J. & COLEMAN, R.G. (1967): Serpentine-mineral analyses and physical properties. U.S. Geol. Survey Prof. Paper 575 B, 103 - 107

PERRY, E.C., Jr. & TAN, F.C. (1972): Significance of oxygen and carbon isotope variations in early precambrian cherts and carbonate rocks of Southern Africa. Geol. Soc. Am. Bull. 83, 647 - 664

PETERS, T. (1963): Mineralogie und Petrographie des Totalpserpentins bei Davos. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 43, 531 - 685

PETERS, T. (1968): Distribution of Mg, Fe, Al, Ca, and Na in coexisting olivine, orthopyroxene and clinopyroxene in the Totalp serpentinite (Davos, Switzerland) and in the alpine metamorphosed Malenco serpentinite (N. Italy). Contrib. Mineral. Petrol. 18, 65 - 75

PFEIFER, H.-R. (1977): A model for fluids in metamorphosed ultramafic rocks. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 57, 361 - 396

PRICHARD, H.M. (1979): A petrographic study of the process of serpentinisation in ophiolites and the ocean crust. Contrib. Mineral. Petrol. 68, 231 - 241

RAHEIM, A. & GREEN, D.H. (1974): Experimental determination of the temperature and pressure dependence of the Fe-Mg partition coefficient for coexisting garnet and clinopyroxene. Contrib. Mineral. Petrol. 48, 179 - 203

RIKLIN, K. (1978): Strukturen und Metamorphose im Bereich der südlichen Muretto-Linie. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 58, 345 - 356

ROEVER, W.P. DE (1957): Sind die alpinen Peridotitmassen vielleicht tektonisch verfrachtete Bruchstücke der Peridotitschale? Geol. Rundschau 46, 137 - 146

ROMMEL, U. (1982): Isotopenuntersuchungen an Flüssigkeitseinschlüssen in Quarzknauern aus den Schweizer Zentralalpen. Diplomarbeit Univ. Tübingen

ROST, F. (1971): Probleme der Ultramafitite. Fortschr. Miner. 48, 54 - 68

ROST, F., WANNEMACHER, J. & GRIGEL, W. (1974): Die Ultramafitite der Alpe Arami und Croveggio, Tessin (Schweiz). Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 54, 353 - 369

SAKAI, H. & TSUTSUMI, M. (1978): D/H fractionation factors between serpentine and water at 100 $^{\circ}$ to 500 $^{\circ}$ C and 2000 bar water pressure, and the D/H ratios of natural serpentines. Earth Planet. Sci. Lett. 40, 231 - 242

SATIR, M. & FRIEDRICHSEN, H. (1981): Geochronological and stable isotopic investigations of polymetamorphic rocks from the Eastern Alps. ECOG VII, Jerusalem, Israel

SATIR, M., FRIEDRICHSEN, H. & MORTEANI, G. (1980): $^{18}O/^{16}O$ and D/H study of the minerals from the Steinkogelschiefer and the Schwazer Augengneis (Salzburg/Tirol, Austria). Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 60, 99 - 109

SAVIN, S.M. & EPSTEIN, S. (1970): The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. Geochim. Cosmochim. Acta 34, 25 - 42

SCHIDLOWSKI, M. & STAHL. W. (1971): Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotopenuntersuchungen an der Karbonatfraktion alpiner Spilite und Serpentinite sowie von Weilburgiten des Lahn-Dill-Gebietes. N. Jb. Miner. Abh. 115, 252 - 278

SCHIDLOWSKI, M., STAHL, W. & AMSTUTZ, G.C. (1970): Oxygen and carbon isotope abundances in carbonates of spilitic rocks from Glarus, Switzerland. Naturwiss. 57, 542 - 543

SCHMUTZ, H.U. (1976): Der Mafitit-Ultramafitit-Komplex zwischen Chiavenna und Val Bondasca (Prov. Sondrio, Italien und Kanton Graubünden, Schweiz). Beitr. zur Geologischen Karte der Schweiz, N. F., 149. Lfg.

SCHOELL, M., MORTEANI, G. & HÖRMANN, P.K. (1975): $^{18}O/^{16}O$ and $^{13}C/^{12}C$ ratios of carbonates from gneisses, serpentinites and marbles of the Zillertaler Alpen, Western Tauern area (Austria). N. Jb. Miner. Mh. Jg. 1975, 444 - 459

SCHREYER, W. (1970): Metamorphose pelitischer Gesteine im Modellsystem $MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$. Fortschr. Miner. 47, 124 - 165

SCHÜTZE, H. (1980): Der Isotopenindex - Eine Inkrementmethode zur näherungsweisen Berechnung von Isotopenaustauschgleichgewichten zwischen kristallinen Substanzen. Chem. Erde 39, 321 - 334

SHARMA, T. & CLAYTON, R.N. (1965): Measurement of $^{18}O/^{16}O$ ratios of total oxygen of carbonates. Geochim. Cosmochim. Acta 29, 1347 - 1353

SHEPPARD, S.M.F. (1980): Isotopic evidence for the origins of water during metamorphic processes in oceanic crust and ophiolite complexes. Colloques Internationaux du C.N.R.S. No. 272 - Associations mafiques ultramafiques dans les orogènes

SHEPPARD, S.M.F. & EPSTEIN, S. (1970): D/H and O^{18}/O^{16} ratios of minerals of possible mantle or lower crustal origin. Earth. Planet. Sci. Lett. 9, 232 - 239

SHIEH, Y.N. & TAYLOR, H.P., Jr. (1969): Oxygen and hydrogen isotope studies on contact metamorphism in the Santa Rosa Range, Nevada and other areas. Contrib. Mineral. Petrol. 20, 306 - 356

SLAUGHTER, J., KERRICK, D.M. & WALL, V.J. (1975): Experimental and thermodynamic study of equilibria in the system $CaO - MgO - SiO_2 - H_2O - CO_2$. Amer. Jour. Sci. 275, 143 - 162

SPOONER, E.T.C., BECKINSALE, R.D., FYFE, W.S. & SMEWING, J.D. (1974): O^{18} enriched ophiolite metabasic rocks from E. Liguria (Italy), Pindos (Greece), and Troodos (Cyprus). Contrib. Mineral. Petrol. 47, 41 - 62

SPOONER, E.T.C. & FYFE, W.S. (1973): Sub-sea-floor metamorphism, heat and mass transfer. Contrib. Mineral. Petrol. 42, 287 - 304

SUZUOKI, T. & EPSTEIN, S. (1976): Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing silicate minerals and water. Geochim. Cosmochim. Acta 40, 1229 - 1240

TAYLOR, H.P., Jr. (1967): Stable isotope studies of ultramafic rocks and meteorites. In: P.J. WYLLIE (ed.): Ultramafic and related rocks. John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney, 362 - 372

TAYLOR, H.P., Jr. (1968): The oxygen isotope geochemistry of igneous rocks. Contrib. Mineral. Petrol. 19, 1 - 71

TAYLOR, H.P., Jr. (1977 a): Application of $^{18}O/^{16}O$ and D/H studies to problems of water-rock interactions in granitic batholiths. Proceedings of the Second International Symposium on water-rock interaction, Strasbourg

TAYLOR, H.P., Jr. (1977 b): Water / rock interactions and the origin of H_2O in granitic batholiths. J. Geol. Soc. 133, 509 - 588

TAYLOR, H.P., Jr. & EPSTEIN, S. (1962): Relationship between $^{18}O/^{16}O$ ratios in coexisting minerals of igneous and metamorphic rocks. Part I: Principles and experimental results. Geol. Soc. America Bull. 73, 461 - 480

TEX, E. DEN (1970): Alter, Herkunft und Ortsstellung "alpidischer" Ultramafitite im Lichte neuer Korngefügeforschungen. Fortschr. Mineral. 48, Beiheft 1, 36 - 37

TRÖGER, W.E. (1971): Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale. Teil 1: Bestimmungstabellen. 4. Auflage. E. Schweizerbart, Stuttgart

TRÖGER, W.E. (1969): Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale. Teil 2: Textband. 2. Auflage. E. Schweizerbart, Stuttgart

TROMMSDORFF, V. & EVANS, B.W. (1972): Progressive metamorphism of antigorite schist in the Bergell tonalite aureole (Italy). Amer. Jour. Sci. 272, 423 - 437

TROMMSDORFF, V. & EVANS, B.W. (1974): Alpine metamorphism of peridotitic rocks. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 54, 333 - 354

TROMMSDORFF, V. & EVANS, B.W. (1977 a): Antigorite-ophicarbonates: Phase relations in a portion of the system CaO - MgO - SiO_2 - H_2O - CO_2. Contrib. Mineral. Petrol. 60, 39 - 56

TROMMSDORFF, V. & EVANS, B.W. (1977 b): Antigorite-ophicarbonates: Contact metamorphism in Valmalenco, Italy. Contrib. Mineral. Petrol. 62, 301 - 312

TROMMSDORFF, V. & EVANS, B.W. (1980): Titanian hydroxyl-clinohumite: Formation and breakdown in antigorite rocks (Malenco, Italy). Contrib. Mineral. Petrol. 72, 229 - 242

TROMMSDORFF, V., PETERS, T. & BUCHER, K. (1975): Exkursion Bernina - Malenco - Bergell Ostrand. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 55, 590 - 600

TRÜMPY, R. (1960): Paleotectonic evolution of the Central and Western Alps. Bull. Geol. Soc. Amer. 71, 843 - 908

TRÜMPY, R. (1980): Geology of Switzerland. A guide-book.
Part A: An outline of the geology of Switzerland
Part B: Geological excursions
Wepf & Co., Basel, New York

TRÜMPY, R., FUMASOLI, M., HÄNNY, R., KLEMENZ, W., NEHER, J. & STREIFF, V. (1969): Aperçu général sur la géologie des Grisons. C. R. Soc. géol. France 1969/9, 330 - 396

VOGEL, D.E. & GARLICK, G.D. (1970): Oxygen isotope ratios in metamorphic eclogites. Contrib. Mineral. Petrol. 28, 183 - 191

WELLS, P.R.A. (1977): Pyroxene thermometry in simple and complex systems. Contrib. Mineral. Petrol. 62, 129 - 139

WENK, E. & KELLER, F. (1969): Isograde in Amphibolitserien der Zentralalpen. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 49, 157 - 198

WENNER, D.B. (1971): Hydrogen and oxygen isotopic studies of serpentinization of ultramafic rocks. Ph. D. thesis, California Inst. Technology, Pasadena, California

WENNER, D.B. (1979): Hydrogen, oxygen, and carbon isotopic evidence for the origin of rodingites in serpentinized ultramafic rocks. Geochim. Cosmochim. Acta 43, 603 - 614

WENNER, D.B. & TAYLOR, H.P., Jr. (1971): Temperatures of serpentinization of ultramafic rocks based on $^{18}O/^{16}O$ fractionation between coexisting serpentine and magnetite. Contrib. Mineral. Petrol. 32, 165 - 185

WENNER, D.B. & TAYLOR, H.P., Jr. (1973): Oxygen and hydrogen isotope studies of the serpentinization of ultramafic rocks in oceanic environments and continental ophiolite complexes. Amer. Jour. Sci. 273, 207 - 239

WENNER, D.B. & TAYLOR, H.P., Jr. (1974): D/H and O^{18}/O^{16} studies of serpentinization of ultramafic rocks. Geochim. Cosmochim. Acta 38, 1255 - 1286

WHITTAKER, E.J.W. & ZUSSMAN, J. (1956): The characterization of serpentine minerals by X-ray diffraction. Mineralog. Mag. 31, 107 - 126

WICKS, F.J. & WHITTAKER, E.J.W. (1975): A reappraisal of the structures of the serpentine minerals. Can. Mineral. 13, 227 - 243

WINKLER, H.G.F. (1974): Petrogenesis of metamorphic rocks. 3. Auflage. Springer, New York, Heidelberg, Berlin

WYLLIE, P.J. (ed.) (1967): Ultramafic and related rocks. John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney

YEH, H.-W. (1980): D/H ratios and late stage dehydration of shales during burial. Geochim. Cosmochim. Acta 44, 341 - 352

YEH, H.-W. & EPSTEIN, S (1978): The hydrogen isotope exchange between clay minerals and sea water. Geochim. Cosmochim. Acta 42, 140 - 143

7. Anhang

Tabelle 10: Herkunft der Proben

Nr.	Fundort	Art des Gesteins
S 7	Davos, 783,25/189,3	Serpentinit, Fallstück
S 8	"	" "
S 10	"	" "
S 11	"	" "
200	Davos, 780,525/189,525	schwarzgrüner Serpentinit mit Harnischflächen
211	Davos, 780,55/190,18	graugrüner Ophicalcit
213 b	Davos, 780,41/190,15	Kluftfüllung, Serpentin senkrecht zur Kluftrichtung
214	"	Grundmasseserpentinit aus dem gleichen Gesteinsblock, direkt neben 213 b
220	Davos, 780,95/190,175	Serpentinit
S 80	Tgant Ladrung s' Tiefencastel, 764,55/168,335	mylonitisierter Serpentinit
S 22	Mulegns, 766,95/154,95	Serpentinit
S 25	"	"
S 26	"	schwarzgrüner Serpentinit
S 30	n' Marmorera	Serpentinit
S 31	Mulegns, 766,95/154,95	"
S 32	Val Starschagns	"
S 33	"	"
S 34	"	schwarzer, geäderter Serpentinit
S 36	"	Serpentinit
S 37	"	Grünschiefer
S 39	Schutthalde unterhalb Marmorera	Serpentinit
S 41	"	"
S 52	oberhalb Prevostign 769,9/146,9	massiger Serpentinit
S 57 a	Gruba, 769,35/153,7	grüner Serpentinit, geädert
S 60	"	schwarzgrüner Serpentinit
S 62	Salategnas, 770,05/154,0	" "

Nr.	Fundort	Art des Gesteins
S 63	oberhalb Salategnas 770,05/154,0	schwarzgrüner Serpentinit
S 66	Septimerpaßstraße 770,3/145,4	Serpentinit
S 67	"	dunkelgrüner Serpentinit mit hellen Adern
S 71	"	Ophicalcit
234	Lunghinpaß, 770,90/ 142,675	mylonitisierter Serpentinit
236	Lunghinpaß, 770,975/ 142,40	massiger Serpentinit
227	oberhalb Sils, 781,35/144,075	massiger Serpentinit mit Kluft-serpentin
245 e	Steinbruch Clef sw' Poschiavo	grüngrauer Serpentinit
S 86	Steinbruch b. Chiesa 785,7/127,7	grüngrauer Serpentinit
S 88	"	"
S 93	nahe Rif. Ventina 780,1/129,8	Serpentinit
S 100	Straße nach Chiareggio 785,40/128,95	Serpentinit
S 104	nahe Forbesina 778,75/130,40	dunkelgrauer, dichter Serpentinit
S 107	"	Serpentinit
S 109	"	Tremolit-Schiefer
S 111	Val Sasso Bisolo 722,10/121,05	Ophicalcit, Fallstück
250	Alpe Zocca, 780,05/ 129,3	Ultramafitit
S 122	Alpe Prato del Conte s' Chiavenna, 754,1/ 130,3	Ultramafitit
S 123	"	"
S 124	753,6/130,6	"
S 132	nahe Uschione, 752,8/ 131,3	"

Nr.	Fundort	Art des Gesteins
S 137	751,75/131,42	Ultramafitit
265	Val Bondasca 761,65/131,70	"
281	Geißpfad 662,30/133,45	"
305	Alpe Arami	Granatperidotit
S 145	"	Chloritperidotit
S 147	"	"
S 149	"	"
S 150	"	"
314	"	Chloritmylonit
TS 76/49	Val Calanca, w' Alpe di Remia	Ophimagnesit

Tauernfenster

38	Reckner	Ophicalcit
T 252	"	"
T 264	"	"
T 268	"	"
T 143	Ahrntal, s' St. Johann	"
D 6	Dorfertal	Ophikarbonat
D 38	Gumpach Kreuz, Dorfertal	Serpentinit
D 39	"	Ophidolomit
T 77/122	Frosnitztal	Serpentinit
T 157	Windtal	Serpentinit
S 2	Brennkogel	"
T 107	Steinbruch Dun, Pfunderertal	Tremolit-Schiefer
T 110	"	Serpentinit
T 112	"	Ophicalcit
T 105	Pfunderertal	Serpentinit
T 106	"	Diopsid-Tremolit-Schiefer

Nr.	Fundort	Art des Gesteins
T 88	Talklagerstätte Wieden, Pfitschtal	Talk-Tremolit-Fels
T 90	"	"
T 91	"	Tremolitschiefer
A	Ochsner	Serpentinit
C	"	"
81	"	Tremolit-Antigorit-Schiefer
50	"	Biotit-Chlorit-Fels
S 3	Pfitscherjoch	Ophikarbonat
S 1	Schlegeisstollen	Serpentinit
GM	"	Talk-Magnesit-Fels
T 69	Enzingerboden	Serpentinit

Tabelle 11: Probenbeschreibungen

Verwendete Abkürzungen:
Serp.: Serpentin; Liz.: Lizardit; Px: Pyroxen; Amph.: Amphibol; Trem.: Tremolit; Ol.: Olivin Magn.: Magnetit
O-: Ortho-; Kl-: Klino-
rel.: reliktisch; def.: deformiert; korrod.: korrodiert; ps. n. Sp.: pseudomorph nach primärem Chromspinell

Zentralalpen

Totalp

S 7	rel.: Klpx, Kl-Amph., Spinell; Maschenserp., Bastit (Liz.); Magn.: feinkörnig und ps. n. Sp.
S 8	rel.: def. Klpx, Kl-Amph.; Maschenserp. (Innenfelder grünlichgrau, z. T. isotrop), Bastit; Magn.: fein verteilt als Pigment oder in Anhäufungen, ps. n. Sp.
S 10	rel.: Klpx, Spinell; Bastit (Entmischungslamellen der ehemaligen Px und Amph. noch sichtbar), Maschenserp.; Magn. feinkörnig oder ps. n. Sp.
S 11	rel.: Klpx, Kl-Amph.; sonst wie S 10
200	rel.: Klpx, Opx, Kl-Amph., Spinell; Maschenserp., Bastit (z. T. pleochroitisch von dunkelgrün nach hellbraun), Rißfüllungen, Serp.-Modifikationen: Kl-Chrys. + Liz.; Magn. fein verteilt (als Pigment und in Anhäufungen) und ps. n. Sp.
211	rel.: Spinell; Calcit, Bänderserp. mit Parallelgefüge (Kl-Chrys. + O-Chrys.), Chlorit; Magn. in Zeilen angeordnet
220	rel.: Klpx, Kl-Amph.; Maschenserp., Bastit (Liz.); Magn.: fein verteilt und ps. n. Sp.
213 b	Kluftserpentin (Liz. + Kl-Chrys.)
214	Maschenserp. (Liz.)

Oberhalbstein

S 80 Maschenserp. (Liz. + wenig Kl-Chrys. + O-Chrys.); Magn.

S 22 rel.: Spinell; Maschenserp., Bastit (Liz. + Kl-Chrys.); Magn.: feinkörnig und ps. n. Sp.

S 25 rel.: Px (stark zersetzt); Maschen- und Bänderserp. (Liz.), in Rissen: Kluftantigorit; Magn.: feinkörnig und ps. n. Sp.

S 26 rel.: Klpx, Kl-Amph., Spinell; Maschen- und Bänderserp., Bastit (Liz. + Kl-Chrys.); Magn.: feinkörnig und ps. n. Sp.

S 30 Bänderserp., Bastit (Liz. + Kl-Chrys.); Chlorit mit anomal blauen und braunen Interferenzfarben; Zersetzungsprodukte von Px; Magn.: feinkristallin und ps. n. Sp.

S 32 rel.: Spinell; Bänder- und Maschenserp., Bastit (Liz.); Magn.: feinkristallin, z. T. in Zeilen angeordnet, in Anhäufungen oder ps. n. Sp.

S 33 rel.: Spinell; heller Kluftserp.: Liz. + Kl-Chrys.; dunkler Grundmasseserp.: Liz., Bänder- und Maschenserp., Bastit; Magn.: in Zeilen, als Pigment und ps. n. Sp.

S 34 rel.: Klpx, Kl-Amph., korrod. Spinell; Bastit, Maschenserp. (Liz. + Kl-Chrys.); Magn.: feinkörnig und ps. n. Sp.

S 36 rel.: Klpx, Kl-Amph. (z. T. noch frisch); Bastit, Maschenserp. (Liz.); Magn.: feinkörnig und ps. n. Sp.

S 37 Chlorit, Calcit

S 39 Maschenserp., Bastit; Magn.: feinkörnig und ps. n. Sp.; rel.: Klpx, Amph., Spinell

S 41 ähnlich S 39, mit Chlorit und wenig Antigorit

S 52 Maschen- und Bänderserp., Antigorit auf kleinen Klüften, z. T. auch schon in der Grundmasse, teilweise Verwachsungen mit Calcit; Magn.: feinkörnig und ps. n. Sp.

S 60 rel.: Kl-Amph., Opx, Klpx (stark zersetzt); Maschen- und Bänderserp. (Liz. + Chrys.), feinkörniger Magn.

S 62 rel.: Klpx, Opx, Amph.; Maschen- und Bänderserp. (Liz.); Chlorit; Magn: fein verteilt oder ps. n. stark korrodierten Spinellkörnern

S 63 rel.: Opx; Maschenserp., Bastit; Magn.: fein- bis grobkörnig, z. T. idiomorph

S 66 Bastit; wenig feinkörniger Magn., z. T. in Aggregaten

S 67 Bastit, Bänderserp. (Liz., Kl-Chrys., wenig O-Chrys.); Magn.: beginnende Sammelkristallisation (rundliche Körner); weißliche, amorphe Partien von Zersetzungsprodukten

S 71 Antigorit (Gitterserp.); Calcit; Magn.: in Zeilen oder Aggregaten angeordnet, oft an der Grenze Serp./ Karbonat angereichert, wenig feinverteilter Magn.

234 rel.: Spinell; feinkristalliner Antigorit, vorzugsweise eingeregelt; Magn.: fein verteilt und ps. n. Sp.

236 Bänder- und Maschenserp., Bastit, beginnende Antigoritisierung, relativ große Magnetitkörner

227 Kluftserp. (Kl-Chrys.)

229 Antigorit; Magnetit

Malenco-Komplex

245 e rel.: Klpx (zersetzt, def.), Kl-Amph.; Antigorit, Chlorit, Ol., neugebildeter Trem., Magnetit

S 86 rel.: Klpx; kleine, rundliche Olivinkörner; frische kleine Diopsidkristalle; Antigorit; Olivin und Antigorit lagenweise angereichert; größere Magnetitaggregate

S 88 rel.: Klpx, Amph.; Antigorit ganz vorwiegend eingeregelt; lagige Anordnung von Ol. und Antigorit noch stärker ausgeprägt als in S 86; wenig Magnetit

S 93 rel.: Klpx, Amph.; Gitterserp. (Antigorit), neugebildeter Trem., Ol., relativ viel Magn.

S 100 rel.: Klpx, Amph.; Titanklinohumit, große Antigoritleisten; Neubildungen von Ol., Klpx und Trem.; wenig Chlorit; Magnetit

S 104 Antigorit; neugebildeter Tremolit, Reliktstrukturen von alten Px noch erkennbar, ehemalige Spinellbruchstücke zu idiomorphem Magn. rekristallisiert

S 107 Antigorit, vorzugsweise parallel eingeregelt; Antigorit-reiche Partien wechseln mit Tremolit- und Olivin-reichen ab; Magn.

S 109 große Tremolitkristalle (einige mm), meist farblos, z. T. grünlich-pleochroitisch; Magn., Hämatit

S 111 Antigorit, Chlorit; feinverteilter, oft idiomorpher Magn.; Karbonat, Trem.

250 rel.: Klpx, Kl-Amph.; grobkristalliner Antigorit; neugebildeter Trem., Diopsid, Ol.; Magn.: fein verteilt und ps. n. Sp.

Komplex von Chiavenna

S 122 Ol., Opx, strahlige Aggregate von Anthophyllit, wenig Chlorit, sehr wenig Magn.

S 123 Anthophyllit, Ol., grüner Spinell, kurzprismatischer Opx, wenig grobkristalliner Chlorit

S 124 Anthophyllit, in dem z. T. Trem. wächst; Opx, grüner und brauner Spinell; retrograde Lizarditbildung, im Serp.: Magn., in Rissen: Karbonat

S 132 Opx; Talk, mit Chlorit verwachsen; Magn., rotbrauner Spinell; Kl-Amph. mit beginnender Chloritisierung; größere Kristalle sind deformiert und bilden ein schiefriges Gefüge

S 137 Talk, Magn., Ol., wenig Chlorit; retrograde Serpentinisierung; Opx wandelt sich in (cummingtonitischen?) Klinoamphibol um

265 feinkörniger Ol., stengeliger Trem. (Größe im mm-Bereich), Chlorit, Talk, wenig feinkristalliner Magn.

Val Calanca

TS 76/49 feinkristalliner Antigorit, Magnesit, Talk, wenig grobkörniger Magn.

Geißpfad

281 Gitterserp. (Antigorit); rel. und neugebildeter Klpx; Magn. (z. T. recht grobkristallin)

Alpe Arami

305 isotroper Granat mit ca. 0,4 mm dickem Kelyphitsaum; Ol., frischer Opx, wenig hellbrauner bis rötlicher Spinell, def. Klpx, Gestein deformiert bis zerschert, Serpentinadern in Ol. und Klpx

S 145 Chloritpseudomorphosen nach Granat (Chlorit in Aggregaten angeordnet mit Vorzugsrichtung der Einregelung), Ol. und Opx in kleinen Kristallen rekristallisiert, langprismatische Tremolitkristalle, in Rissen beginnende Serpentinisierung, wenig Magn.

S 147 ähnlich S 145

S 149 def. Chloritaggregate, Trem., Opx, rekristallisierter Ol., wenig Magn.

S 150 Chloritnester, von rekristallisiertem Tremolit umgeben; rekristallisierter Ol.; Opx; geringe Serpentinisierung in Rissen (Liz.)

314 vorwiegend geschieferter Chlorit mit kleinen Olivinkristallen; Trem (z. T. korrod.); etwas Magn.

Tauernfenster

38 rel.: Klpx; Lizardit/Chrysotil, Calcit, Magn.

T 252 feinkörniger Calcit mit eingelagertem Lizardit, Magn.: ps. n. Sp. oder feinkörnig, in Aggregaten oder Zeilen angeordnet

T 264 Liz.: teils fein-, teils grobkörnig; Calcit; Trem.; Magn. in Aggregaten oder Zeilen angeordnet

T 268 vorwiegend Calcit, wenig (z. T. grobkörniger) Liz. idiomorpher Magn.

T 143 bis 0,3 mm großer Antigorit; Calcit; Talk in Aggregaten oder in Zwickeln zwischen den Antigoritkristallen; mehrere mm große Magnetitpseudomorphosen nach Spinell (z. T. Skelettstrukturen); feinverteilter Magn.

D 6 rel.: Spinell; Antigorit, Talkflecken, große Karbonatkristalle, Magnetit, Hämatit

D 38 Titanklinohumit (z. T. stark zersetzt); grobkristalliner Antigorit; Chlorit; Brucit; Magn.: teils große Körner, teils feinkörnig; Apatit

D 39 Antigorit, Dolomit, Titanklinohumit, feinkörniger Magn.

T 77/ 122 Antigorit, Magnetit

T 157 Antigorit (z. T. ehemalige Maschenstrukturen noch erkennbar); Magn.: in Aggregaten, z. T. ps. n. Sp.; wenig Calcit in Adern

S 2 rel.: Spinell; feinkörniger Antigorit, sehr wenig Talk, Magn.: z. T. ps. n. Sp.

T 107 def. Tremolitkristalle, blättriger Chlorit, Magn., z. T. ps. n. Sp.

T 110 Antigorit, Trem., feinkörniger Magn., z. T. ps. n. Sp.

T 112 große Titanklinohumitkristalle, Antigorit vorwiegend als Umrandung von Ti-Klinohumit, Calcit, Magn.

T 105 grobblättriger Antigorit, Chlorit, feinkörniger Magn., z. T. in Zeilen angeordnet

T 106 Diopsid, Trem., Chlorit, Magn., z. T. ps. n. Sp.

T 88	Trem., Talk, Calcit, sehr wenig Magn.
T 90	bis 2 mm große eingeregelte Tremolitkristalle, mehrere mm große Calcitkristalle, Talk
T 91	Trem., Talk, Antigorit
A	Antigorit; Magn. vorwiegend in Rissen und Klüftchen
C	rel.: Klpx, Amph.; Antigorit, Magn.
81	Trem., Klpx, Chlorit, grobblättriger Antigorit, sehr wenig Magn.
50	grüner Biotit (grobkristallin), Chlorit (feinkristallin, z. T. retrograd aus Biotit), Magn.
S 3	Antigorit, Karbonat, Talk, Magn.
S 1	Antigorit, Magn., Dolomit (vorwiegend als Rißfüllung)
GM	cm-große Magnesitkristalle, Talk, Magn.
T 69	rel.: Klpx, Spinell; Antigorit, große Magnetitkristalle

Tabelle 12: Isotopenwerte der Proben

Probe	Mineral	$\delta^{18}O$	1000 ln α	T (K)	T (^{o} C)	δD	Bemerkungen
Zentralalpen							
Totalp							
S 7	Serp.	+ 5,35	S - M: 13,07	385	112	- 130	
	Magn.	- 7,7					
S 8	Serp.	+ 6,5	S - M: 9,00	480	207	- 131	
	Magn.	- 2,5					
S 10	Serp.	+ 5,95	S - M: 8,42	501	228	- 143	
	Klpx	+ 6,03					
	Opx	+ 5,55					
	Magn.	- 2,5					
S 11	Serp.	+ 6,65	S - M: 8,19	510	236	- 129	
	Klpx	+ 5,7					
	Magn.	- 1,6					
200	Klpx	+ 5,1					
211	Serp.	+ 8,15	C - S: 7,76	453	180	- 47	
	Calcit	+ 16,0					$\delta^{13}C$: + 2,65 $^{o}/_{oo}$ PDB

Probe	Mineral	$\delta^{18}O$	1000 ln α	T (K)	T (°C)	δD	Bemerkungen
213 b	Kluftserp.	+ 8,15				- 76	
214	Serp.	+ 7,7				- 123	
220	Serp.	+ 6,3	S - M: 9,68	460	187	- 119	
	Klpx	+ 5,5					
	Magn.	- 3,39					
Oberhalbstein / Engadin							
S 80	Serp.	+ 12,55	S - M: 17,42	328	55	- 73	
	Magn.	- 4,9					
S 22	Serp.	+ 8,0	S - M: 11,53	414	141	- 102	
	Magn.	- 3,6					
S 25	Serp.	+ 7,3	S - M: 12,06	404	130	- 78	
	Magn	- 4,8					
S 26	Serp.	+ 7,65	S - M: 8,62	493	220	- 100	
	Magn.	- 1,0					
S 30	Serp.	+ 7,65	S - M: 12,32	399	125	- 66	
	Magn.	- 4,6					

Probe	Mineral	$\delta^{18}O$	1000 ln α	T (K)	T (^{o} C)	δD	Bemerkungen
S 32	Serp.	+ 5,7	S - M: 8,88	484	211	- 79	
	Magn.	- 3,2					
S 33	$Serp._{hell}$	+ 6,15	S_h - M: 8,13	512	239	- 74	
	$Serp._{dkl.}$	+ 6,0	S_d - M: 7,98	518	245	- 79	
	Magn.	- 2,0					
S 34	Serp.	+ 7,8	S - M: 10,71	433	159	- 89	
	Magn.	- 2,9					
S 36	Serp.	+ 5,55	S - M: 9,66	460	187	- 82	
	Magn.	- 4,12					
S 37	Chlorit	+ 6,95				- 48	
	Calcit	+ 11,4					$\delta^{13}C$: - 0,05 $^{o}/_{oo}$ PDB
S 39	Serp.	+ 7,9	S - M: 9,37	468	195	- 86	
	Klpx	+ 6,25					
	Magn.	- 1,5					
S 41	Klpx	+ 6,35					
S 52	Serp.	+ 4,35	S - M: 10,54	437	164	- 47	
	Magn.	- 6,2					

Probe	Mineral	$\delta^{18}O$	1000 ln α	T (K)	T (^{o} C)	δD	Bemerkungen
S 57 a	Serp., dicht	+ 6,2	S_d - M: 8,53	497	224	- 76	
	Kluftserp.	+ 6,55				- 53	
	Magn.	- 2,35					
S 60	Serp.	+ 6,7	S - M: 7,94	520	246		
	Magn.	- 1,3					
S 62	Klpx	+ 6,2					
	Magn.	- 6,1					
S 63	Serp.	+ 7,25	S - M: 9,47	466	193		
	Magn.	- 2,24					
S 66	Serp.	+ 6,45	S - M: 9,06	479	205	- 120	
	Magn.	- 2,6					
S 67	Serp.	+ 6,05	S - M: 8,49	498	225	- 110	
	Magn.	- 2,5					
S 71	Serp.	+ 6,0	S - M: 6,98	565	291	- 33	
	Calcit	+ 11,55	C - S: 5,50	575	302		$\delta^{13}C$: + 1,70 ^{o}/oo PDB
	Magn.	- 1,0					

Probe	Mineral	$\delta^{18}O$	1000 ln α	T (K)	T (^{o} C)	δD	Bemerkungen
234	Antigorit	+ 5,15	S - M: 8,28	506	233	- 48	
	Magn.	- 3,14					
236	Serp.	+ 7,6	S - M: 10,25	444	171		
	Magn.	- 2,68					
227	Kluftserp.	+ 7,75				- 43	
229	Antigorit	+ 7,35	S - M: 7,12	557	284	- 47	
	Magn.	+ 0,2					
Malenco-Komplex							
245 e	Antigorit	+ 5,8	S - M: 8,41	501	228	- 49	
	Magn.	- 2,62					
S 86	Olivin	+ 3,25					
	Antigorit	+ 4,45	S - M: 5,67	651	378	- 31	
	Magn.	- 1,23					
S 88	Olivin	+ 2,55					
	Antigorit	+ 3,65	S - M: 6,49	567	294	- 37	
	Magn.	- 3,29					

Probe	Mineral	$\delta^{18}O$	1000 ln α	T (K)	T (^{o} C)	δD	Bemerkungen
S 93	Antigorit	+ 4,35	S - M: 6,86	571	298	- 63	
	Klpx	+ 4,67					
	Magn.	- 2,52					
S 100	Antigorit	+ 5,1	S - M: 7,14	556	283		
	Klpx	+ 4,3					
	Magn.	- 2,05					
S 104	Antigorit	+ 4,8	S - M: 5,99	626	353	- 48	
	Magn.	- 1,2					
S 107	Antigorit	+ 4,8	S - M: 5,99	626	353	- 41	
	Magn.	- 1,2					
S 109	Hornblende	+ 6,2				- 84	
S 111	Antigorit	+ 5,35	S - M: 6,96	566	293	- 99	
	Magn.	- 1,6					
250	Antigorit	+ 4,15	S - M: 6,73	579	306	- 23	
	Magn.	- 2,58					

Probe	Mineral	$\delta^{18}O$	1000 ln α	* T (K)	T (^{o} C)	δD	Bemerkungen
Komplex von Chiavenna							
S 122	Olivin	+ 3,75					
	Opx	+ 6,7					
S 123	Olivin	+ 3,9					
	Opx	+ 4,9					
S 124	Serp.	- 0,3	S - M: 7,88	522	249	- 102	
	Magn.	- 8,15					
S 132	Talk	+ 6,0				- 54	
	Magn.	- 0,35					
S 137	Talk	+ 7,1				- 61	
265	Olivin	+ 3,93					
	Talk (+ wenig Chlorit)	+ 7,6					

Probe	Mineral	$\delta^{18}O$	1000 ln α	T (K)	T (^{o} C)	δD	Bemerkungen
Geißpfad							
281	Antigorit	+ 3,7	S - M: 7,00	564	291	- 115	
	Klpx	+ 4,15					
	Magn.	- 3,3					
Alpe Arami							
305	Granat	+ 5,28					
	Olivin	+ 5,04					
	Klpx	+ 5,56					
	Enstatit	+ 6,1	Opx-Ol: 1,06	1082	809		
S 145	Olivin	+ 4,3					
	Chlorit	+ 6,1				- 74	
	Tremolit	+ 6,25				- 83	
S 147	Olivin	+ 4,13	Opx-Ol: 1,5	909	636		
	Chlorit	+ 5,55				- 68	
	Enstatit	+ 5,6					
S 149	Olivin	+ 4,6	Opx-Ol: 1,1	1062	789		
	Opx	+ 5,8					
	Chlorit	+ 5,7				- 57	

Probe	Mineral	$\delta^{18}O$	1000 ln α	T (K)	T (° C)	δD	Bemerkungen
S 150	Olivin	+ 4,95					
	Tremolit	+ 5,85					
314	Chlorit	+ 5,4				- 49	
	Olivin	+ 5,05					
Val Calanca							
Ts 76/49	Talk	+ 7,1				- 52	
Tauernfenster							
Mesozoikum							
Reckner							
38	Liz./Chrys.	+ 10,4	S - M: 9,19	475	201		
	Klpx	+ 5,6					
	Calcit	+ 16,3	C - S: 5,82	552	279		$\delta^{13}C$: + 0,25 °/oo PDB
	Magn.	+ 1,16	C - M: 15,01		380 [1]		[1] Kurve BERTENRATH
					260 [2]		[2] Kurve BECKER
T 252	Calcit	+ 18,2					$\delta^{13}C$: + 1,55 °/oo PDB
T 264	Liz./Chrys.	+ 12,6	S - M: 8,93	483	210		
	Calcit	+ 18,5	C - S: 5,81	552	279		$\delta^{13}C$: + 0,90 °/oo PDB
	Magn.	+ 3,6	C - M: 14,74		390 [1]		
					270 [2]		

Probe	Mineral	$\delta^{18}O$	1000 ln α	T (K)	T (° C)	δD	Bemerkungen
T 268	Liz./Chrys.	+ 12,7	S - M: 10,00	451	178	- 88	
	Calcit	+ 18,6	C - S: 5,81	552	279		$\delta^{13}C$: + 1,2 °/oo PDB
	Magn.	+ 2,62	C - M: 15,81		300[1)]		
					240[2)]		
Ahrntal, s' St. Johann							
T 143	Talk	+ 12,7				- 53	
	Antigorit	+ 12,0	S - M: 11,02	425	152	- 56	
	Magn.	+ 0,91					
Dorfertal							
D 38	Antigorit	+ 8,4	S - M: 7,90	521	248	- 53	
	Ti-Kl-Humit	+ 6,9					
	Magn.	+ 0,47					
D 39	Antigorit	+ 8,7	S - M: 8,81	487	214		
	Magn.	- 0,15					
Frosnitztal							
T 77/122	Antigorit	+ 8,6	S - M: 8,28	506	233	- 60	
	Magn.	+ 0,28					

Probe	Mineral	$\delta^{18}O$	1000 ln α	T (K)	T (°C)	δD	Bemerkungen
Windtal							
T 157	Antigorit	+ 8,5	S - M: 8,55	496	223	- 79	
	Magn.	- 0,09					
Brennkogel							
S 2	Antigorit	+ 8,5	S - M: 7,07	560	287		
	Magn.	+ 1,4					
Pfunderertal							
T 107	Tremolit	+ 2,7					
	Antigorit	+ 4,5					
	Chlorit	+ 4,2	C - M: 7,23	552	279	- 46	
	Magn.	- 3,03	S - M: 7,52	538	265		
T 110	Antigorit	+ 3,5	S - M: 6,05	622	349	- 43	
	Magn.	- 2,55					
T 105	Antigorit	+ 4,1	S - M: 6,5	592	319	- 45	
	Magn.	- 2,4					
T 106	Chlorit	+ 3,1	C - M: 8,5	498	225	- 51	
	Diopsid	+ 2,7					
	Magn.	- 5,39					

Probe	Mineral	$\delta^{18}O$	1000 ln α	T (K)	T (^{o} C)	δD	Bemerkungen
T 112	Ti-Kl-Humit	+ 2,3					
	Magn.	- 2,9					
Talklagerstätten Wieden, Pfitschtal							
T 88	Tremolit	+ 19,4					
	Calcit	+ 22,8					$\delta^{13}C$: + 0,90 $^{o}/_{oo}$ PDB
T 90	Tremolit	+ 19,5				- 99	
T 91	Antigorit	+ 19,1					
	Tremolit	+ 19,3					
Altkristallin							
Ochsner							
A	Antigorit	+ 3,2	S - M: 6,40	598	325	- 50	
	Magn.	- 3,2					
C	Antigorit	+ 4,0	S - M: 7,48	540	267	- 50	
	Magn.	- 3,48					
81	Antigorit	+ 3,6				- 58	
	Tremolit	+ 3,3					
	Diopsid	+ 2,4					

Probe	Mineral	$\delta^{18}O$	1000 ln α	T (K)	T (°C)	δD	Bemerkungen
50	Biotit	+ 4,1	B - M: 6,6	560	287	- 60	
	Chlorit	+ 4,0	C - M: 6,50	592	319	- 48	
	Magn.	- 2,5					
Pfitscherjoch							
S 3	Antigorit	+ 6,7	S - M: 6,28	606	333	- 54	
	Magn.	+ 0,4					
Schlegeisstollen							
S 1	Antigorit	+ 3,7	S - M: 6,1	618	345	- 75	
	Dolomit	+ 7,4	D - M: 9,8		620 [1]		$\delta^{13}C$: - 4,75 °/oo PDB
	Magn.	- 2,4			530 [2]		
GM	Talk	+ 7,0				- 47	
	Magnesit	+ 9,5					$\delta^{13}C$: - 4,55 °/oo PDB
	Magn.	+ 0,9					
Dorfertal							
D 6	Antigorit	+ 5,9	S - M: 6,38	600	327	- 45	
	Magn.	- 0,5					
Enzingerboden							
T 69	Antigorit	+ 5,1	S - M: 6,55	589	316	- 112	
	Magn.	- 1,46					

Danksagung

Herrn Prof. Dr. H. Friedrichsen danke ich für das interessante Thema, für die Arbeitsmöglichkeit in der Abteilung Geochemie, für sein Interesse am Fortgang der Arbeit und für wertvolle Diskussionen.
In Gesprächen mit Herrn Prof. Dr. S. Hoernes, Herrn Dr. M. Satir und Herrn Dr. K. Hammerschmidt erhielt ich zahlreiche Anregungen. Als besonders konstruktiv erwiesen sich die Diskussionen mit Herrn Dr. Hammerschmidt im letzten Stadium der Arbeit.
Frau Prof. Dr. Ch. Miller und Herrn Prof. Dr. S. Hoernes verdanke ich den größten Teil der österreichischen Proben.
Den Schweizer Kantonal- bzw. Kommunalverwaltungen danke ich für die Genehmigungen zur Probennahme auf Schweizer Gebiet.
Mein besonders herzlicher Dank gilt Dr. Reinhold Schlosser. Ohne seine engagierte Hilfe bei der Probennahme in der Schweiz und in Norditalien wäre es mir sicher nicht möglich gewesen, das umfangreiche Programm im Gelände in der zur Verfügung stehenden kurzen Zeit durchzuführen. Er half mir auch bei der Benutzung des Computerprogramms zur Berechnung von Mineralformeln, das mir Frau P. Staps-Ohnmacht und Herr Dr. W. Ohnmacht zugänglich machten.
Den technischen Assistentinnen der Abteilung Geochemie danke ich für ihre Hilfe bei den experimentellen Arbeiten. Frau G. Bartholomä gab mir wertvolle Ratschläge bei der Mineralseparation. Frau C. Schwartz und Frau I. Rupp führten mich in die Verfahren der Isotopenanalysen ein. Frau C. Schwartz und Frau J. Zimmermann fertigten einige Isotopenanalysen für mich an. Frau A. Schneck führte einige chemische Analysen durch, und Frau M. Feth half mir bei den Zeichnungen und führte die fotografischen Arbeiten aus.
Herrn J. Mällich gilt mein Dank für die gute Qualität und schnelle Herstellung der vielen Dünnschliffe für Mikroskopie und Mikrosondenanalysen.
Herrn D. Mangliers danke ich für seine Hilfe bei den Mikrosondenanalysen.

Meinen Eltern, der DFG und dem Land Baden-Württemberg danke ich für finanzielle Unterstützung.
Besonders meinen lieben Eltern bin ich wegen der Selbstverständlichkeit verbunden, mit der sie mir das Studium ermöglicht und mich jederzeit unterstützt haben.

Lebenslauf

4. 8. 1952:	geboren in Essen als Tochter von Agnes Berg geb. Schneider und Dr. Josef Berg
1959 - 1963:	Besuch der Reuenbergschule in Essen-Dellwig
1963 - 1971:	Besuch der Luisenschule in Essen (neusprachlicher Zweig)
Mai 1971:	Abitur
WS 1971/72 - WS 1973/74:	Grundstudium der Mineralogie an der Ruhr-Universität Bochum
Februar 1974:	Diplomvorprüfung in Mineralogie
SS 1974:	Wechsel an die Eberhard-Karls-Universität Tübingen
WS 1974/1975:	Beginn der Diplomarbeit mit dem Titel: "Petrographische Untersuchungen an vulkanischen Gesteinen des Jusi (Schwäbische Alb)" bei Herrn Prof. Dr. Weiskirchner
Dezember 1976:	Diplom in Mineralogie
März 1977:	Beginn der Dissertation mit dem vorliegenden Thema bei Herrn Prof. Dr. Friedrichsen
Herbst 1983:	Abschluß der Dissertation

Meine akademischen Lehrer waren:

Mineralogie

Bochum: Flörke, Kockel, Oehlschlegel, Sahl, Schreyer, Tillmanns, Trochim

Tübingen: Arndt, Bayh, von Engelhardt, Friedrichsen, Lippmann, Metz, Schock, Stöffler, Weiskirchner

Kristallographie

Tübingen: Knorr

Geologie

Bochum: Füchtbauer, Hoeppener, Malmsheimer, Schröder

Tübingen: Neugebauer, Schönenberg, Westphal

Mathematik

Bochum: G. Reißig

Physik

Bochum: von Buttlar, Niedermayer

Tübingen: Gaukler

Geophysik

Tübingen: Strobach

Chemie

Bochum: Bergmann, Haas, Richtering

Physikalische Chemie

Bochum: Schneider

Tübingen: Braun, Mauser, Oberhammer, Zeil